

Mauri Alitalo

AUTOKLAAVIOLOSUHTEISSA KORROOSIOTESTAUKSEEN
KÄYTETTÄVÄN NÄYTTEENPITIMEN SUUNNITTELU JA
TESTAUS

Kemiantekniikan koulutusohjelma
2014

AUTOKLAAVI OLOSUHTEISSA KORROOSIOTESTAUKSEEN KÄYTETTÄVÄN NÄYTTEENPITIMEN SUUNNITTELU JA TESTAUS

Alitalo, Mauri

Satakunnan ammattikorkeakoulu

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Lokakuu 2014

Valvoja: Hannelius, Timo, lehtori, SAMK

Ohjaaja: Lindgren, Mari; Tekniikan tohtori, Outotec Research Center

Sivumäärä: 61

Liitteitä: 6

Asiasanat: korrosio, näytteenpidin, silikoni, sähkökemial

Tiivistelmä

Opinnäytetyö tehtiin Outotec Research Centerin toimeksiantona 2013–2014 välisenä aikana. Työn tavoitteena oli suunnitella näytteenpidin autoklaavissa suoritettaviin teräslaatuja korroosiomittauksiin.

Työn teoriaosuudessa käsiteltiin korroosiota yleisesti, esiintymismuotoja ja korroosiomittausmenetelmiä laboratoriossa. Työn teoriatieto on peräisin alan kirjallisuudesta.

Näytteenpitimen suunnittelu sisälsi kaikki vaiheet materiaalinvalinnasta lopputestaukseen asti. Näytteenpitimeltä vaadittiin erityisominaisuuksia, näin ollen materiaalin valinta oli erittäin tärkeä asia näytepidikkeen suunnittelun kannalta. Työssä tutkittiin eri materiaalien kestävyys- ja tiivistysominaisuuksia laboratoriokokeilla näytteenpituksessa käytettävän materiaalin valinnan helpottamiseksi.

Tämä opinnäytetyö tehtiin siksi, että autoklaaviolosuhteita käyttämällä korroosiotestauksessa pystytään selvittämään eri teräslaatuja korroosioikäyttäytyminen korkeassa paineessa ja lämpötilassa. Korroosioilmiöt myös tapahtuvat autoklaaviolosuhteissa nopeasti, koska mitä korkeampi testauslämpötila sitä nopeammin korrosio tapahtuu.

Opinnäytetyössä tehtyjen testauksien ja tutkimuksien pohjalta päädyttiin käyttämään kahta erilaista materiaalia näytteenpitimen suunnittelussa. Materiaalit olivat titaani Gr2-laatu ja silikonimassa. Titaani toimii näytteenpitimen tukirakenteena ja silikonimassa näytteen kiinnitysaineena ja eristemateriaalina. Tämä pidikeratkaisu todettiin toimivaksi korroosiomittauksissa alle 100 °C lämpötilassa ja normaalissa ilmanpaineessa. Varsinaista pidikettä ei testattu kuitenkaan autoklaaviolosuhteissa, koska epäiltiin vahvasti silikonimassa tiivistyksen pättävän paineen alaisena.

Tutkimustyötä jatkettiin eteenpäin toisenlaisella ratkaisulla.

DESIGN AND TESTING OF A SPECIMEN HOLDER WHICH IS USED FOR CORROSION TESTING IN THE AUTOCLAVE CONDITIONS

Alitalo, Mauri

Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

October 2014

Supervisor: Hannelius, Timo, Senior Lecturer, Chemical Engineering, SAMK

Advisor: Lindgren, Mari, Doctor of Science, Outotec Research Center

Number of pages: 61

Appendices: 6

Keywords: corrosion, specimen holder, silicon, electrochemistry

Abstract

This study was commissioned by Outotec Research Center during 2013-2014. The purpose of this thesis was to design a specimen holder to corrosion measurements that are performed in the autoclave conditions.

The theory part deals with general corrosion, forms of corrosion and methods of corrosion measurement in the laboratory.

The specimen holder design included all the necessary stages, starting from material selection to actual testing. The specimen holder was required special properties therefore material selection was a very important issue for the design of the holder. This thesis studies the different durability and the sealing properties of the materials in the laboratory to facilitate the final material selection.

This study was carried out because of the conditions in the use of the autoclave corrosion testing can be used to determine different steel grades of corrosion behavior under high pressure and temperature. Corrosion phenomena also occur in the autoclave conditions quickly, because the high test temperatures will accelerate corrosion reactions.

On the basis of research and testing, it was decided to use two different types of material in the manufacture of the specimen holder. The selected materials were titanium Gr2 grade and a silicone sealant. Titanium acts as a support for the specimen holder and silicone sealant insulates electrically the specimen from the sample holder. The holder solution was found to be fully functional in corrosion measurements up to 100 ° C and at atmospheric pressure. The actual holder was not tested in the autoclave conditions because there was reason to believe that silicone seal will fail under pressure.

The research was continued for another kind of solution.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	7
2	KORROOSIO.....	8
2.1	Kemiallinen korroosio	8
2.2	Korkean lämpötilan korroosioreaktiot	8
2.3	Sähkökemiallinen korroosio	9
2.3.1	Elektrolyytti.....	9
2.3.2	Potentiaaliero.....	9
2.3.3	Korroosiopari	10
2.3.4	Passivaatio.....	12
2.3.5	Lämpötilan vaikutus sähkökemialliseen korroosioon	12
3	SÄHKÖKEMIALLISEN KORROOSION ESIINTYMISMUODOT	13
3.1	Yleinen syöpyminen	13
3.2	Pistesyöpyminen	13
3.3	Rakokorroosio.....	14
3.4	Galvaaninen korroosio	15
3.5	Eroosiokorroosio.....	17
3.6	Kavitaatiokorroosio	18
3.7	Hiertymiskorroosio	18
3.8	Raerajakorroosio	19
3.9	Valikoiva liukeneminen	20
3.10	Jännityskorroosio	20
3.11	Korroosioväsyminen	22
4	KORROOSIOMITTAUSMENETELMÄT LABORATORIOSSA	23
4.1	Painohäviökoe.....	24
4.1.1	Pistesyöpymisen testaus	24
4.1.2	Rakokorroosion testaus	25
4.2	Galvaaninen korroosiokoe	25
4.3	Lineaarinen polarisaatio resistanssimittaus	25
5	MATERIAALIN VALINTA	27
6	MASSOJEN TESTAUS RIKKIHAPPOLIUKSESSA	30
6.1	Kokeen esivalmistelu	30
6.2	Massojen valmistelu koetta varten ja silmämääräinen tarkastelu	31
6.2.1	Palomassat	31
6.2.2	PTFE-teippi	32
6.2.3	Silikonimassat	32
6.3	Massojen kestävyys testauslaitteisto	33

6.4	Massojen tarkastelu kokeen aikana.....	34
6.5	Massojen tarkastelu kokeen jälkeen	35
6.5.1	Palomassat.....	35
6.5.2	PTFE-teippi	37
6.5.3	Silikonimassat	38
6.6	Testauksen johtopäätökset	39
7	VALITUT MATERIAALIT	41
7.1	Titaani materiaalina	41
7.2	Silikonimassa materiaalina	42
8	KORROOSIOTUTKIMUS POTENTIOSTAATTILAITTEELLA NORMAALISSA ILMANPAINEESSA	43
8.1	Kokeen esivalmistelut.....	43
8.2	Näytepidikkeen valmistus.....	44
8.3	Testauslaitteisto	46
8.3.1	Lepopotentialimittaus (OCP).....	46
8.3.2	Lineaarisen polarisaation resistanssimittaus (LPR)	47
8.4	Kokeen suoritus	48
8.5	Testauksen johtopäätökset	49
9	AUTOKLAAVI.....	52
9.1	Turvallisuus	53
9.2	Autoklaavin kunnon tarkastus	54
10	NÄYTEPIDIKKEEN SUUNNITTELU	55
10.1	Näytepidikkeen suunnittelu versio 1.....	55
10.2	Näytepidike suunnittelun johtopäätökset.....	57
11	TYÖN TULOKSET	58
12	VIRHEARVIOINTI.....	59
13	YHTEENVETO	60
	LÄHTEET.....	61

LYHENTEET

A.E.	Auxiliary electrode, vastaelektrodi
ASTM	American Society for Testing and Materials, Kansainvälinen standardisoimisjärjestö
Gr 2	Grade 2, 99,2 % titaanin ASTM-standardin mukainen laatumerkintä-luokka
LPR	Linear polarization resistance, lineaarinen polarisaatiovastus
OCP	Open circuit potential, lepopotentiaali tai korroosiopotentiaali
PDMS	Polydimetyylisiloksaani
PTFE	Polytetrafluorieteeni
R.E.	Reference electrode, referenssielektrodi tai vertailuelektrodi
RTV-1	Room-temperature-vulcanising one component rubbers, huonelämpötilassa kovettuva yksikomponenttinen silikonimassa
SCE	Saturated calomel electrode, kylläinen kalomelielektrodi
W.E.	Working electrode, työelektrodi tai näyte-elektrodi
FeCl ₃	Rautakloridi tai ferrikloridi
H ₂ SO ₄	Rikkihappo
NaCl	Natriumkloridi

1 JOHDANTO

Korroosio tunnetaan ilmiönä hyvin, mutta sen estämiseen ja hallintaan on käytettävä suunnittelutyössä tarpeeksi resursseja. Ilman kunnollista korroosiotuntemusta uuden laitteen tai komponentin valmistaminen teollisuuden käyttöön on liian riskialtista, koska laitteen rakenteessa käytettävät materiaalit voivat mennä käyttökelvottomaan kuntoon jo lyhyessäkin ajassa korroosion vaikutuksesta. Korroosion vaikutuksien arvioinnissa helpotusta tuovat ympäristöolosuhteiden tunteminen ja metallien aikaisemmat korroosiotutkimukset. Edellä mainitut tiedot eivät aina riitä, vaan materiaalille tarvitsee tehdä uusia korroosiokokeita simuloiden juuri niitä olosuhteita, joiden oletetaan vallitsevan käyttökohteessa, riittävän käytännön tiedon saamiseksi./1/

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli suunnitella Porissa sijaitsevalle Outotec Research Centerille toimiva näytteenpidin autoklaavissa suoritettavia metallien korroosiokokeita varten. Näiden kokeiden avulla pystytään tutkimaan korroosiovaikutuksia korkeassa lämpötilassa ja paineessa. Näytteenpitimeltä vaaditaan erityisominaisuuksia autoklaaviolosuhteiden takia ja näin ollen materiaalin valinta on erittäin tärkeä asia pidikkeen suunnittelussa. Työssä käytettävä autoklaavi on suunniteltu alun perin erilaisten rikasteiden paineliuotuskokeita varten, mutta työn tavoitteena on hyödyntää sitä myös jatkossa korroosiotutkimuksissa.

Työhön kuuluu aluksi teoriaosuus, jossa käydään läpi korroosion esiintymismuodot ja korroosionmittaustavat laboratoriossa.

Työn käytännön osuudessa käydään läpi näytteenpitimeltä vaadittavat ominaisuudet ja niiden avulla selvitetään sopiva materiaali näytteenpitimen valmistukseen. Materiaaleja verrataan myös keskenään kestävyys- ja tiivistyskokeilla. Näiden kokeiden avulla pystytään jättämään epäsoveltuvat materiaalit pois näytepidikkeen suunnittelusta jo varhaisessa vaiheessa. Työ pitää sisällään vaiheet pidikkeen suunnittelusta testaukseen.

2 KORROOSIO

Korroosion teoratiedot tähän opinnäytetyöhön on kerätty suurimmilta osiltaan Suomen korroosioyhdistyksen julkaisemasta korroosiokäsikirjasta.

Korroosiotutkimisen merkitys on nykypäivänä kasvanut huomattavasti teknisen kehityksen myötä. Jokainen teollisuudenalan yritys yrittää panostaa nykypäivänä kustannustehokkaaseen toimintaan ja näin ollen käytettävät teollisuusprosessilaitteet joutuvat koko ajan suuremmille mekaanisille ja kemiallisille rasituksille kasvavien käyttöpainneiden, korkeiden lämpötilojen ja väkevien liuosten takia. Mitä vaativammat olosuhteet teollisuudessa sitä korkeampi on riski, että haitallista korroosioilmiötä tapahtuu. /1/

Korroosiolla yleisesti tarkoitetaan metallin syöpymistä ympäristöolosuhteiden vaikutuksesta. Syöpyessään metalli hapettuu eli luovuttaa elektroneja. Metallien korroosioreaktiot voidaan jaotella kolmeen ryhmään kemialliset -, korkeanlämpötilan -, ja sähkökemialliset korroosioreaktiot. Tässä työssä käsitellään enemmän sähkökemiallisia korroosioreaktioita. /1/

2.1 Kemiallinen korroosio

Kemiallisissa korroosioreaktioissa korroosiota tapahtuu, kun materiaali on kosketuksessa suoraan syövyttävän aineen kanssa eli metalli liukenee. Syövyttävä aine voi olla sula metalli, vesi-, happo- tai liuotinliuos. Metallin pinnalle ei tällöin muodostu korroosiotuotekerrosta, eikä reaktioon liity sähkövarausten liikettä. /1/

2.2 Korkean lämpötilan korroosioreaktiot

Korkean lämpötilan korroosiolla tarkoitetaan yleensä metallin tai metalliseosten korroosiota kuivassa kaasussa korkeassa lämpötilassa, eli toisin sanoen ympäristössä, jossa metallin pinnalle ei pysty muodostumaan vettä olosuhteiden vaikutuksesta. Korkeassa lämpötilassa tapahtuva korroosio on yleensä tasaista syöpymistä. /1/

2.3 Sähkökemiallinen korroosio

Sähkökemiallinen korroosio on tämän opinnäytetyön kannalta tärkeä käsite, koska opinnäytetyön ongelmakenttä perustuu siihen. Työn kannalta on siis hyvä ymmärtää sähkökemiallisen korroosion teoriaa ja käytäntöä. Sähkökemialliseen korroosioon kuuluu useita eri korroosio muotoja, koska korroosioon vaikuttavia tekijöitä on monia. Alla on yleistietoa sähkökemiallisen korroosion ilmentymiseen vaikuttavista tekijöistä ja luvussa 3 on selvitys eri korroosiomuodoista.

2.3.1 Elektrolyytti

Sähkökemiallisen korroosioreaktion tapahtumisen edellytyksenä on, että metalli on kosketuksissa sähköäjohtavan liuoksen eli elektrolyytin kanssa. Yleensä korroosioreaktioissa sähköäjohtava liuos on vesi, joka sisältää liuenneita kaasuja ja sähköisesti varautuneita suolojen ioneja. Metallin korroosio vesiliuoksessa on pääasiassa sähkökemiallinen reaktio, jossa metalli hapettuu eli luovuttaa elektroneja samalla kun jokin elektrolyytin ioni pelkistyy eli vastaan ottaa elektroneja. Metallin eli elektrodin ollessa upotettuna vesiliuokseen elektrodin ja liuoksen välille muodostuu sähköinen rajapinta eli elektrodin ja liuoksen välillä on tietty potentiaaliero. Korroosioreaktion tapahtuminen edellyttää korroosioparin muodostamista. /1/

2.3.2 Potentiaaliero

Potentiaalierot mahdollistavat korroosioparin syntymisen. Eroja voivat aiheuttaa esimerkiksi seuraavat asiat:

- Vapaaenergia eli jalousaste-erot eri materiaalien välillä. Mitä pienempi vapaaenergia on sitä korkeampi on materiaalin jalousaste. Jalousasteen mukaan metallit ja metalliseokset voidaan järjestää liitteen 1 mukaiseen galvaaniseen jännitesarjaan.

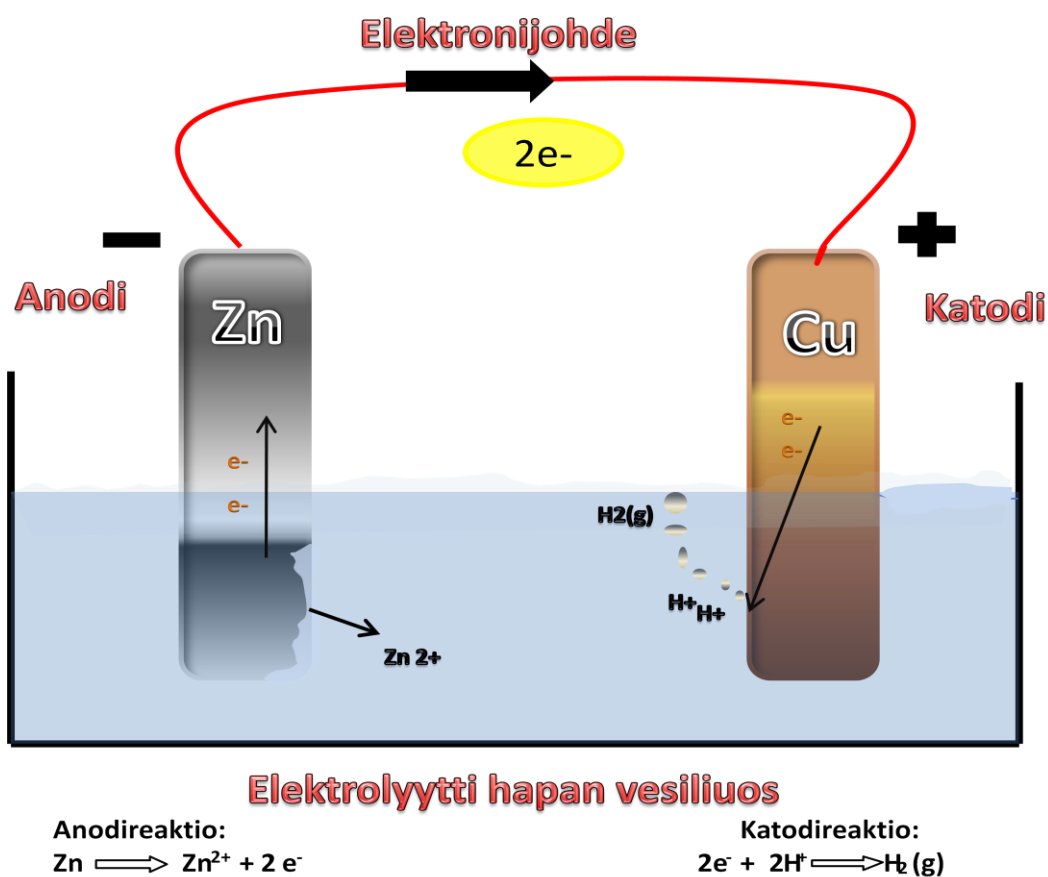
- Seostaminen muuttaa materiaalin paikkaa jännitesarjassa. Seostaminen takia materiaaliin syntyy uusia faaseja, joiden jalousaste voi poiketa suurestikin alkuperäisen alkuaineen tai materiaalin jalousasteesta.
- Materiaalin ja muokkaus aiheuttaa vapaaenergialtaan erilaisten alueiden syntymisen rakenteeseen. Voimakkaammin muokkautuvien kohtien vapaaenergiataso on korkeampi, jolloin ne muodostuvat anodisiksi alueiksi.
- Rakenteen valmistuksen yhteydessä esimerkiksi hitsauksessa siihen saattaa syntyä sisäisiä jännityksiä, jotka aiheuttavat vapaaenergiaeroja. Vastaava vaikutus voi olla myös ulkoisella rasituksella.
- Lämpökäsittely synnyttää erilaisia faaseja, faasijakaumia ja eroja rakenteen sisäisissä jännitystiloissa sekä tätä kautta potentiaalieroja.
- Metallien jalousaste-erojen lisäksi myös elektrolyytin koostumuserot metallipinnan eri kohdissa synnyttävät potentiaalieroja. Myös elektrolyyttiin liuenneen hapen pitoisuuksien erot elektrolyytin eri kohdissa saattavat aiheuttaa korroosioparin muodostumisen. Alue, jossa happipitoisuus on alhaisempi, muodostuu anodiseksi ja syöpyy.
- Lämpötilaerot elektrolyytin kanssa kosketuksissa olevan metallipinnan eri osien välillä saattavat aiheuttaa potentiaalieroja rakenteeseen.

Anodisen ja katodisen alueen keskinäisellä kokoerolla on merkittävä vaikutus anodin syöpymisnopeuteen. Korroosionopeus on silloin suuri, kun anodin pinta-ala on pieni verrattuna katodin pinta-alaan. Tällainen tilanne johtaa yleensä nopeasti materiaalia syövyttävään paikalliseen korroosioon. /1/

2.3.3 Korroosiopari

Korroosiopari muodostuu kahdesta elektrolyyttiin nähden eri potentiaalissa olevasta elektrodista, joilla elektrolyyttisen yhteyden eli ionijohteen lisäksi on metallinen eli

elektroninen yhteys. Korroosiopari muodostaa suljetun virtapiirin, jossa anodilla tapahtuvan metallin liukenemisen yhteydessä vapautuvat elektronit kulkeutuvat johdinta pitkin katodille. Katodilla ne reagoivat katodin ja liuoksen rajapinnalla liuoksen positiivisten ionien kanssa esimerkiksi vetyionien kanssa, kun elektrolyyttiliuos on hapan, kuten kuvassa 1 on esitetty. Jos liuos on neutraali ja sisältää liuennutta happea tai happea on koko ajan saatavilla reaktion tapahtumiseen, muodostuu korroosioreaktiossa OH^- ioneja ja näin ollen reaktio on happea kuluttava. Kun OH^- ionien konsentraation kasvaa liuoksessa, muodostavat nämä ionit anodilta liuenneiden positiivisten metalli ionien kanssa kiinteitä hydroksidisaostumisia. Yleisesti tunnettu korroosiopari on tavallinen paristo, jossa sinkkikuoren syöpyminen tuottaa sähkövirtaa. /1/



Kuva 1. Esimerkki sinkin ja kuparin muodostamasta korroosioparista happamassa vesiliuoksessa (mukaillen /1/)

2.3.4 Passivaatio

Useiden tärkeiden käyttömetallien ja metalliseosten korroosionkestävyys perustuu passivoitumiseen. Passivoitumisessa metallin pintaan muodostuu tiivis ja suojaava passiivikalvo (usein oksidikalvo), joka hidastaa merkittävästi korroosioreaktiota tai estää sen täysin. Passiivikalvon paikallinen rikkoutuminen johtaa tilanteeseen, jossa pienen anodisen ja suuren katodisen alueen vuoksi korroosionopeus kasvaa hyvinkin suureksi, mikäli passiivikalvo ei pysty uusiutumaan. Passivaation aiheuttavien kerrosten rakenne, koostumus ja paksuus riippuvat metallista ja ympäristöolosuhteista. Yleisempiä passivoituvia metalleja ovat ruostumatonteräs, haponkestäväteräs, alumiini ja titaani. /1/

2.3.5 Lämpötilan vaikutus sähkökemialliseen korroosioon

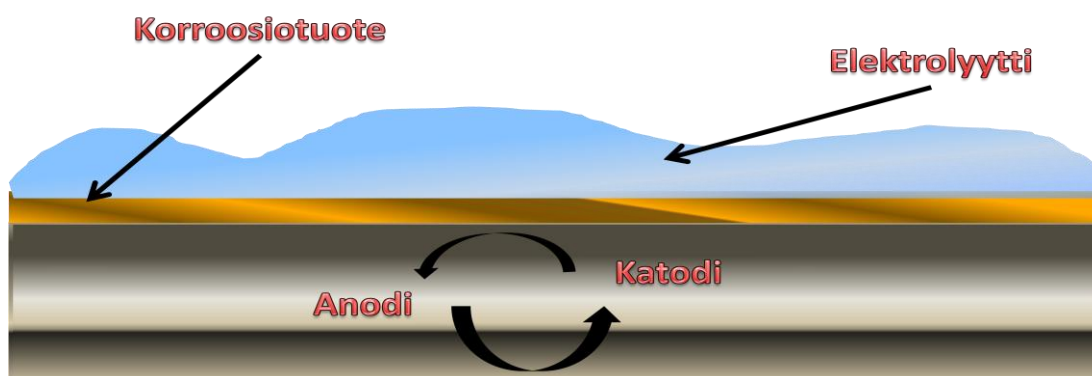
Sähkökemiallisessa korroosiossa elektrolyytin lämpötilalla on suuri vaikutus korroosionopeuteen, koska 10 °C asteen nousu lämpötilaan tyypillisesti voi kaksinkertaistaa korroosionopeuden. Liuoksen jäähtyessä korroosio hidastuu ja käytännöllisesti katsoen loppuu, samoin liuoksen höyrystyessä pois metallin pinnalta. Korotetussa paineessa esimerkiksi autoklaavissa liuos säilyy nestemäisessä olomuodossaan myös kiehumispisteen yläpuolelle, jolloin sähkökemiallinen korroosio on mahdollinen. Myös väkevien happojen ollessa korroosioympäristönä voi sähkökemiallista korroosiota tapahtua liuoksen kiehumispistettä huomattavastikin korkeammissa lämpötiloissa. /1/

3 SÄHKÖKEMIALLISEN KORROOSION ESIINTYMISMUODOT

Sähkökemiallinen korroosioilmiö esiintyy metallimateriaaleissa monissa eri muodoissa. Nämä korroosion esiintymismuodot on luokiteltu esimerkiksi korroosion aiheuttaman vaurion ulkonäön ja vaurioon vaikuttaneiden ympäristöolosuhteiden mukaan. Alla on esitetty lyhyesti eräs luokittelu korroosion esiintymismuodoista.

3.1 Yleinen syöpyminen

Yleisessä syöpymisessä metallin koko pinta syöpyy tasaisella nopeudella anodisten ja katodisten alueiden vaihtaessa koko ajan sijaintiaan, kuten kuvassa 2 on selvitetty. Yleinen syöpyminen on suojaamattomien metallipintojen tyypillinen korroosionmuoto ilmasto-olosuhteissa sekä useissa tapauksissa myös kemikaaleille altistetuissa metallipinnoissa. Yleisen syöpymisen seuraaminen on yleensä helppoa painohäviömittausten avulla, joista on kerrottu enemmän luvussa 4 korroosiomittausmenetelmät laboratoriossa. /1./

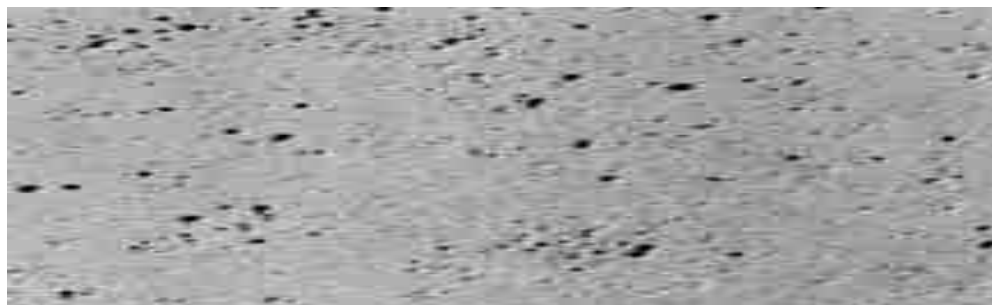


Kuva 2. Yleinen syöpyminen korroosioympäristössä (mukaillen /13/)

3.2 Pistesyöpyminen

Pistesyöpymisessä metallin korroosio keskittyy pienille alueille metallin pinnalle synnyttäen paikallisia kuoppamaisia syvänteitä joita on esitetty kuvassa 3. Pistesyöpyminen etenee harvoin massiivisten rakenteiden läpi. Normaalisti se pysähtyy, kun syöpymiskuopat ovat saavuttaneet tietyn syvyyden. Läpisyöpymisen riski on kuitenkin olemassa putkistoissa ja ohutseinämaisissä säiliöissä. Tyypillistä on esi-

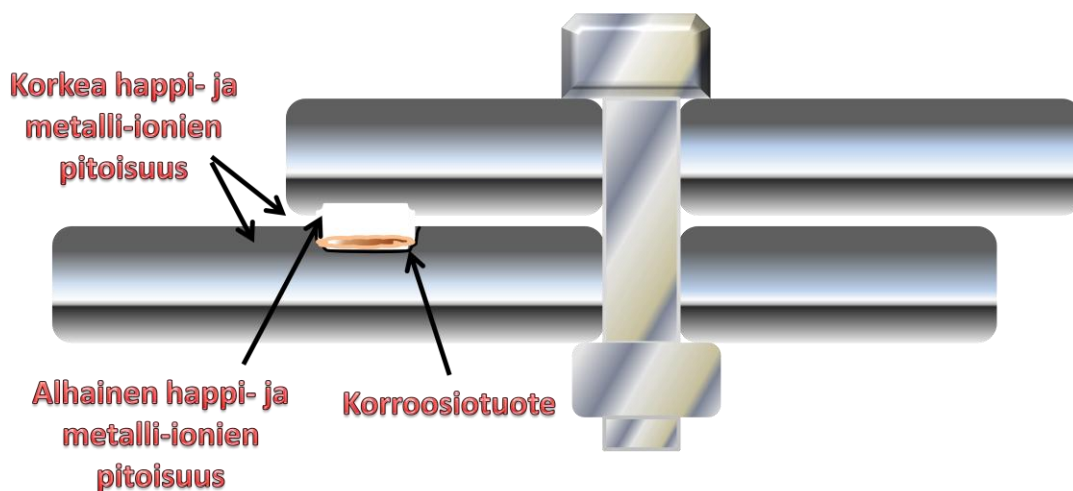
merkiksi ruostumattoman teräksen syöpyminen pistemäisesti merivedessä tai NaCl-liuoksessa. Pistekorrosio on tyypillinen korroosionmuoto sellaisilla metalleilla esimerkiksi alumiini, joiden korroosionkestävyys perustuu pintaa suojaavan passiivikalvoon. /1/



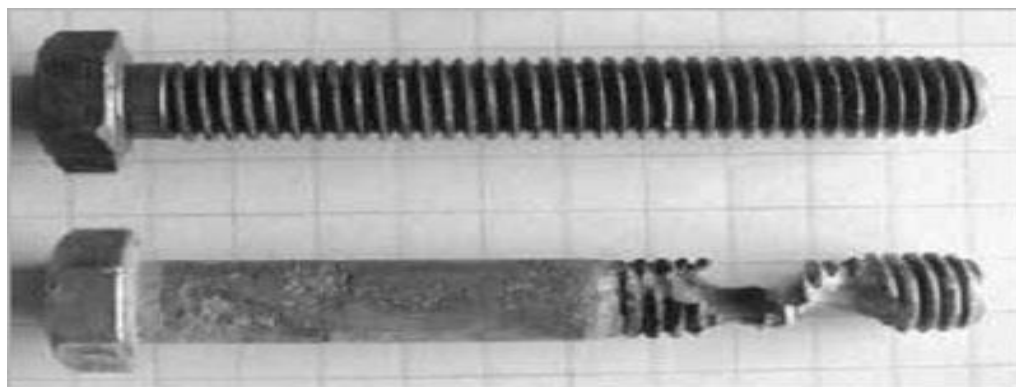
Kuva 3. Pistesyöpyminen /2/

3.3 Rakokorroosio

Rakokorroosiota esiintyy ahtaissa raoissa, joihin liuos pääsee tunkeutumaan, mutta joissa se ei pääse vaihtumaan samalla nopeudella kuin muilla metallipinnan alueilla, kuten kuvissa 4 ja 5 on esitetty. Rakokorroosion aiheuttaa liuoksen koostumuksen muuttuminen raossa sellaiseksi, että korrosio kiihtyy. Yleisimpänä korroosioparin muodostumisen syynä ovat liuoksen happipitoisuuserot. Happiköyhempi alue raossa muodostuu anodiksi. Lisäksi raossa tapahtuvan hydrolyysireaktion vaikutuksesta liuoksen happamuus lisääntyy, jolloin passiivikerros muuttuu epästabiiliksi. Erityisesti ne metallit joiden korroosionkestävyys on seurausta passivaatiosta, ovat hyvin herkkiä rakokorroosiolle. Rakokorroosiota esiintyy erilaisten aggressiivisten liuosten niin happamien kuin emäksisten liuosten yhteydessä. Samoin luonnonvedet voivat aiheuttaa rakokorroosiota. Kuten pistekorroosionkin tapauksessa erityisen vaarallisia ovat kloridi-ioneja sisältävät liuokset. /1/



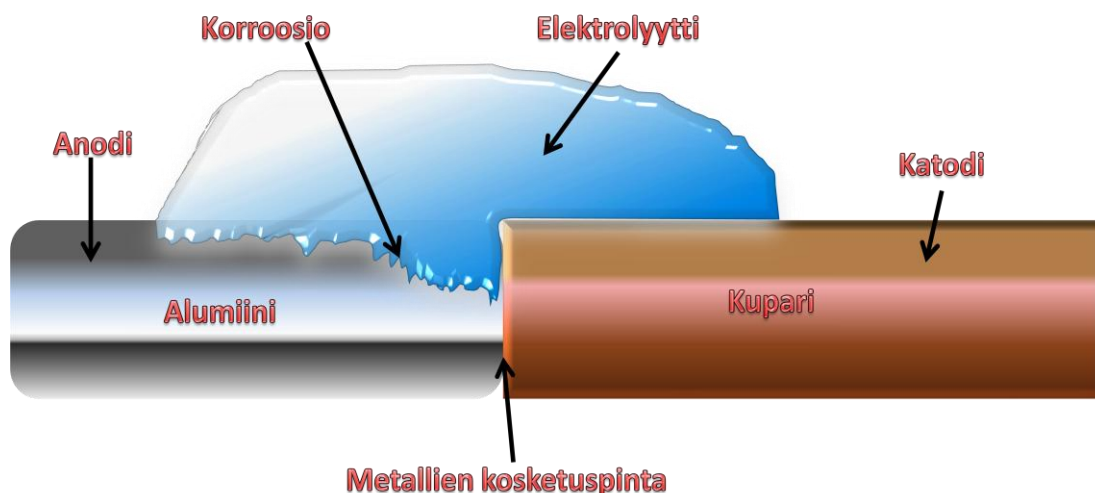
Kuva 4. Rakokorroosion esiintyminen korroasioympäristössä metallilevyjen liitoskohdassa (mukaillen /13/)



Kuva 5. Rakokorroosio pultissa /3/

3.4 Galvaaninen korroosio

Galvaanista korroosiota esiintyy silloin, kun samassa elektrolyytissä on kaksi erilaista metallia sähköisessä kontaktissa toisiinsa kuten kuvassa 6. Alhaisemman elektrodipotentiaalin omaava eli epäjalompi metalli muodostuu anodiksi ja syöpyy. Jalomman metallin syöpyminen puolestaan pysähtyy lähes täysin. /1/



Kuva 6. Galvaaninen korroosio alumiinin ja kuparin välillä korroosioympäristössä (mukaillen /13/)

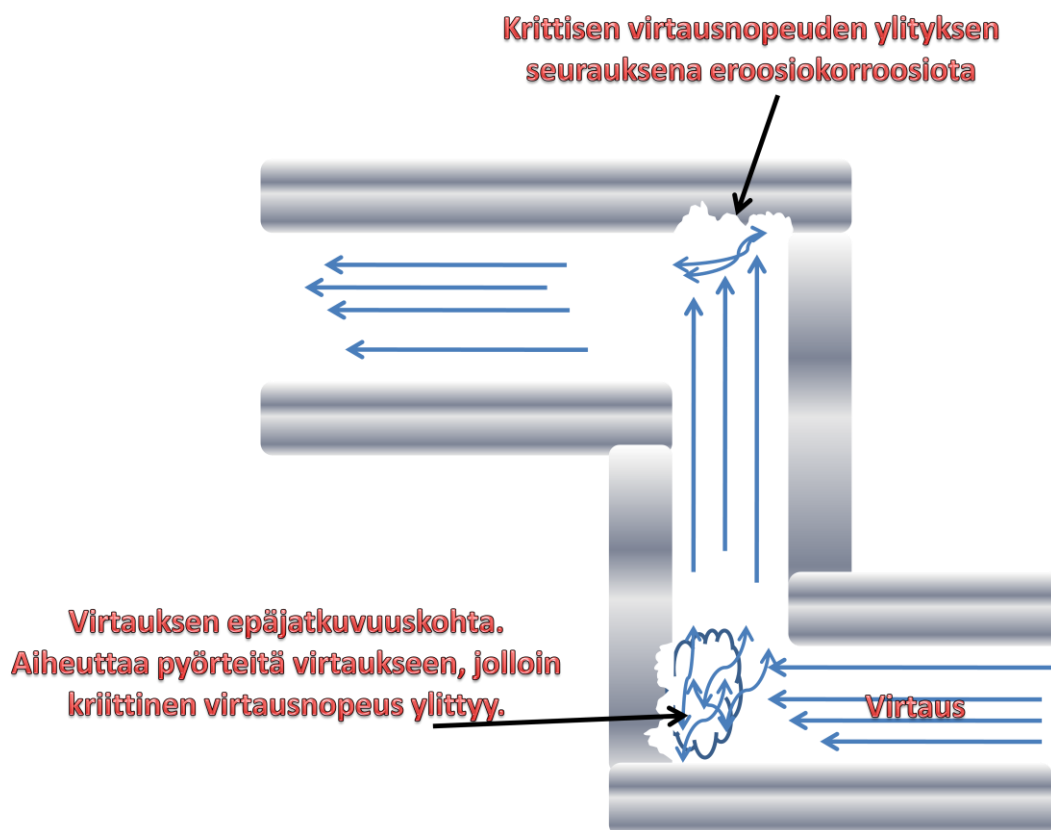
Korroosionopeuteen galvaanisessa parissa vaikuttavat lähinnä seuraavat tekijät:

- Metallien elektrodipotentiaalit korroosio-olosuhteissa. Mitä suurempi on elektrodipotentiaalien ero, sitä todennäköisempää on toisen metallin nopea syöpyminen.
- Metallien pinta-alojen suhde. Erittäin vaarallinen on tilanne, jossa anodin pinta-ala on pienempi verrattuna katodin pinta-alaan.
- Elektrolyytin luonne ja sen johtokyky. Kun elektrolyytin (esimerkiksi merivesi) johtokyky on suuri, epäjalomman metallin syöpyminen tapahtuu tasaisesti koko pinta-alalta. Kun elektrolyytin johtokyky on alhainen, keskittyy korroosio metallien rajapinnan lähistölle. /1/

Galvaanista korroosioparia voidaan hyödyntää korroosionestossa niin sanotussa kato-disessa suojauksessa kytkemällä suojattava metalli epäjalompaan metalliin. Yhtenä esimerkkinä tästä voidaan mainita teräksen suojaus sinkki- tai magnesiumanodeilla merivedessä tai pinnoittamalla metalli epäjalommalla metallilla, kuten teräksen suojaus sinkkipinnoitteella. Galvaaninen jalousjärjestys voi muuttua olosuhteiden muuttuessa, esimerkiksi lämpötilan muutos vaikuttaa jalousjärjestykseen. /1/

3.5 Eroosiokorroosio

Eroosiokorroosiota esiintyy esimerkiksi putkistossa, jossa liuoksen virtausnopeus kasvaa riittävän suureksi, eroosio pystyy irrottamaan metallin pintaa suojaavia korroosiotuotekerroksia, jolloin korroosionopeus kiihtyy, kuten kuvassa 7 on esitetty. Tavallisesti eroosiokorroosiota aiheuttavat virtauksen epäjatkuvuuskohdat, jotka aiheuttavat pyörteisen virtauksen mukana kriittisen nopeuden ylityksen. Putkistovirtauksessa eroosiokorroosiolle ovat alttiita erilaiset putkimutkat, haarat sekä putkien suuaukot. Kriittisen virtausnopeuden suuruus määräytyy kussakin tilanteessa materiaalin ja ympäristön mukaan. Virtauksen mukana kulkeutuvat kiinteät partikkelit lisäävät virtauksen kuluttavaa vaikutusta aiheuttamalla partikkelieroosiota. Nämä partikkelit voivat rikkoa korroosiosuojakerrokset metallin pinnalta jo kriittistä virtausnopeutta pienemmillä partikkelinopeuksilla. /1/

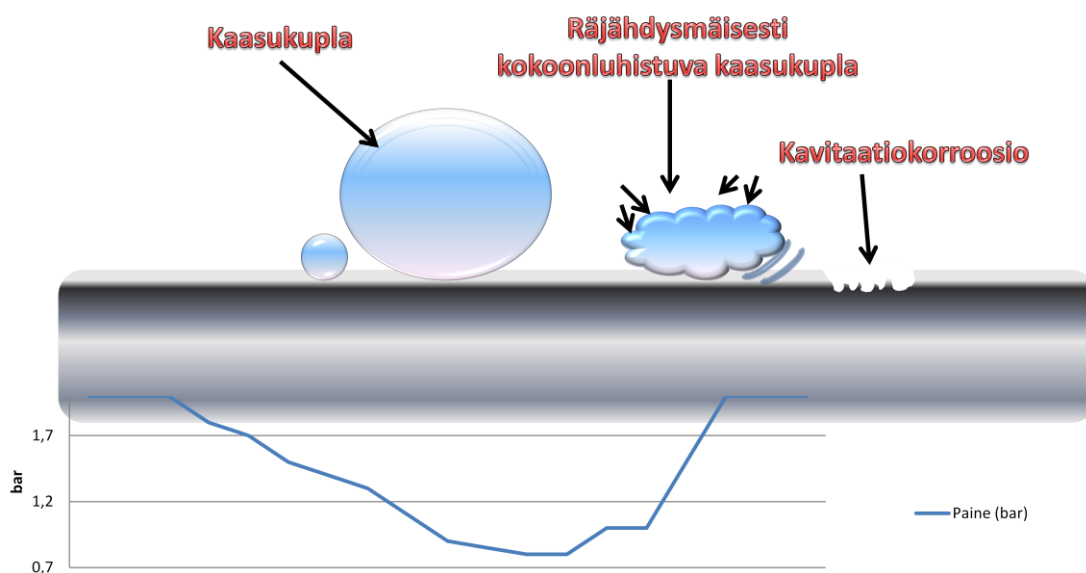


Kuva 7. Eroosiokorroosion ilmeneminen putkiston mutkissa virtauksen vaikutuksesta (mukaillen /13/)

3.6 Kavitaatiokorroosio

Kaviaatio on ilmiö, jossa nesteen kiehumispiste alenee paineen laskun johdosta, jolloin nesteeseen muodostuu kaasukuplia. Kavitaatiokorroosiossa nestevirtaukseen syntyneet kaasukuplat luhistuvat kokoon räjähdysmäisesti paineen jälleen noustessa, jolloin nesteeseen syntyy voimakkaita paineaaltoja, kuten kuvassa 8 on esitetty. Kavitaatiokorroosiossa nämä paineaallot voivat olla niin voimakkaita, että ne pystyvät rikkomaan metallin pintaa suojaavan passiivikalvon tai muun korroosiotuotekerroksen paljastaen uutta metallia korroosiolle alttiiksi. Kavitaatiokorroosiota voi esiintyä hydraulilaitteissa, laivojen potkureissa, pumppujen siipipyörissä, putkistoissa sekä laitteissa, joissa nesteen virtausnopeus on suuri ja joissa esiintyy paineen vaihteluja.

/1/

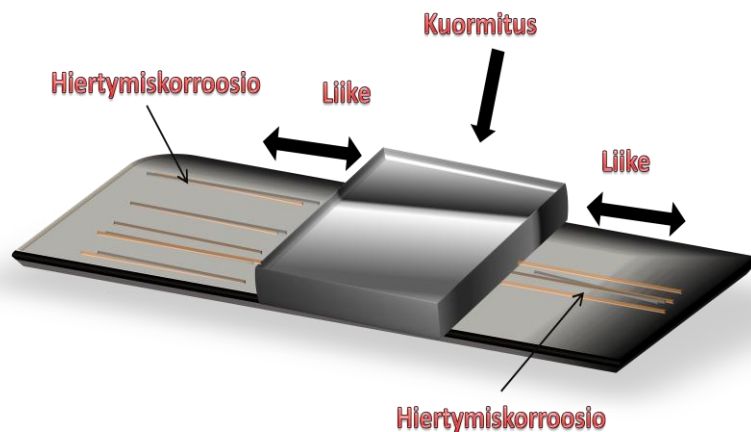


Kuva 8. Kavitaatiokorroosion ilmeneminen putkistossa, paineen laskun ja nousun johdosta (mukaiillen /13/)

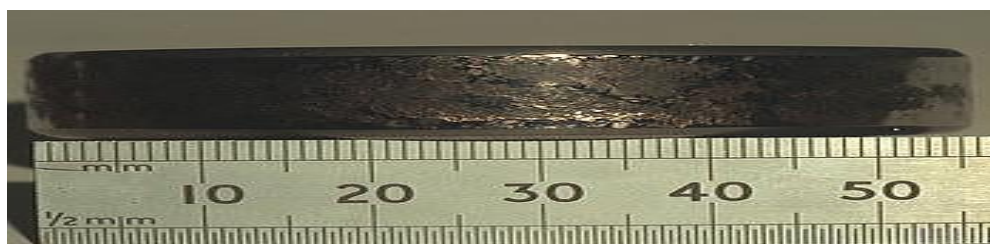
3.7 Hiertymiskorroosio

Hiertymiskorroosiota ilmenee kahden toisiaan vasten liitetyn pinnan välissä, kun pinnat liikkuvat tai värähtelevät hieman toistensa suhteen, rikkoutuu myös samalla metallia suojaava passiivikalvo. Passiivikalvon rikkoutuminen mahdollistaa hiertymiskorroosion ilmentymisen korroosioympäristössä (kuvat 9 ja 10). Yleensä hiertymiskorroosiota esiintyy pinnoilla, joita ei suunniteltu alun perin liikkuviksi, mutta

jotka ovat esimerkiksi kiristysten löystyessä alkaneet värähdellä toistensa suhteen. Tyypillisiä hiertymiskorroosio vaurioille alttiita koneenosia tai rakenteita ovat pultti-, niitti-, kitka- ja kiilaliitokset. /1/



Kuva 9. Hiertymiskorroosion ilmeneminen (mukaillen /13/)



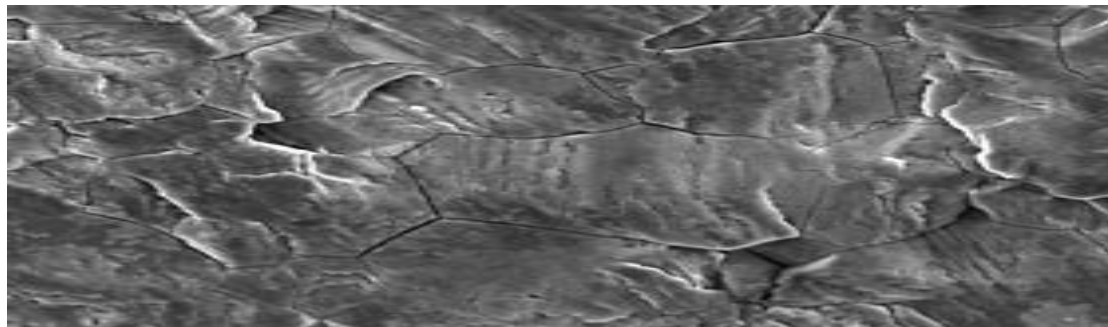
Kuva 10. Hiertymiskorroosio kuulalaakerin ulkokehällä /4/

3.8 Raerajakorroosio

Metalliseosten hitsauksen, lämpökäsittelyn, jähmettymisen tai korkean lämpötilan käytön yhteydessä raerajoille voi muodostua korroosionkestävyyttä heikentäviä erkaumia, tällöin syövyttävissä olosuhteissa metalliseos syöpyy voimakkaasti näitä raerajoja pitkin (Kuva 11). /1/

Yleisesti merkityksellisin raerajakorroosion muoto on ruostumattomilla teräksillä niin sanottu herkistymisilmiön seurauksena tapahtuva raerajakorroosio. Lämpökäsittelyn tai esimerkiksi hitsauksen yhteydessä raerajoille muodostuu kromikarbida, johon sitoutuu runsaasti kromia raerajojen läheisyydestä. Karbidin viereen muodostuu

tällöin kapeita erkaumia (kromiköyhiiä vyöhykkeitä). Olosuhteissa, joissa ruostumaton teräs normaalisti passivoituu, kromiköyhät alueet eivät muodosta pintaa suojaavaa passivaatiokalvoa raerajoille. Tällöin syntyy tilanne, jossa anodisen alueen pinta-ala on hyvin pieni verrattuna katodisen alueeseen ja raerajat syöpyvät nopeasti. Itse kromikarbidi ei syövy. /1/



Kuva 11. Esimerkki raerajakorroosiosta metallissa /5/

3.9 Valikoiva liukeneminen

Valikoivalla liukenemisella tarkoitetaan kiinteän metalliseoksen jonkin seosaineen tai mikrorakenneosan muita nopeampaa syöymistä korroosio-olosuhteiden vaikutuksesta, jolloin lopputuloksena metalliseokseen voi tulla sienimäinen reikiä täynnä oleva rakenne. Tunnetuin valikoivan liukenemisen muoto on metalliseos messingissä tapahtuva sinkkikato. /1/

3.10 Jännityskorroosio

Jännityskorroosiossa metallin rakenteeseen muodostuu murtumia tai halkeamia korroosion ja pinnassa vaikuttavan vetojännitysvoiman vaikutuksesta. Kuvassa 12 on periaatekuva jännityskorroosion ilmenemisestä. Jännityskorroosiomurtumaan johtava korroosioympäristö on yksilöllinen eri materiaaleilla. Vetojännitystila puolestaan voi olla seurausta ulkoisesta kuormituksesta tai sisäisistä jännityksistä.

Ulkoinen kuormitus voi aiheutua seuraavista asioista:

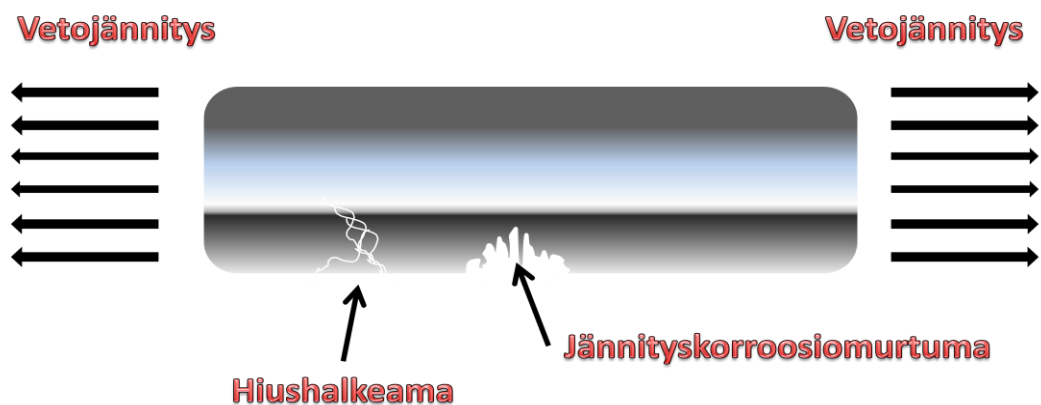
- Mekaanisesta kuormasta
- Lämpötilanmuutoksen seurauksena olevista mittamuutoksista
- Liitoskohtien kiristysvoimasta

- Paineesta
- Pyörimisliikkeen johdosta syntyvistä hitausvoimista
- Värähtelyistä

Sisäisiä jännityksiä aiheuttavat materiaalin valmistus- ja muodonantovaiheet esimerkiksi:

- Kylmämuokkaus
- Lastuaminen
- Leikkaus, poraus
- Lämpökäsittely
- Hitsaus

Materiaalin sisäisten jännityksien suuruutta on yleensä erittäin hankala ennustaa. Erittäin vaaralliseksi jännityskorroosion suhteen tilanne muodostuu, kun sekä ulkoiset ja sisäiset jännitykset vaikuttavat materiaaliin samanaikaisesti. /1/



Kuva 12. Jännityskorroosion ilmeneminen metallimateriaalissa, jännityskorroosiota aiheuttavassa ympäristössä (mukaiillen /13/)

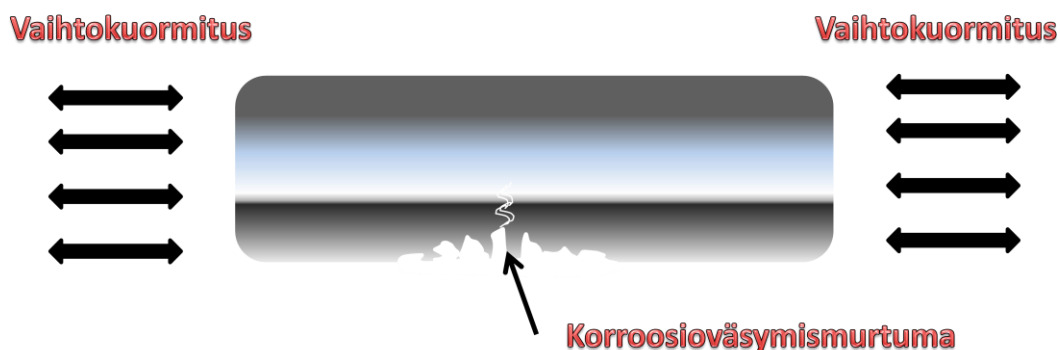
3.11 Korroosioväsyminen

Korroosioväsymistä voi ilmentyä, kun materiaali joutuu värähtelyjen, vaihtosuuntaisen kuormituksen (kuva 13) tai lämpötilavaihteluiden vaikutuksen alaiseksi. Korroosioympäristössä korroosioväsymistä esiintyy sellaisissa olosuhteissa, joissa materiaali altistuu myös muille paikallisen korroosion muodoille, esimerkiksi pistekorrosiolle. Tällöin pinnan paikalliset korroosioauriot toimivat jännityksen keskittäjinä ja edistävät murtuman ydintymistä.

Korroosioväsymistä aiheuttavia jännitysmuutoksia voi syntyä esimerkiksi:

- Paineen vaihteluista putkistoissa ja säiliöissä
- Venttiilien käyttöön liittyvistä paineiskuista
- Epätasaisesta neste- tai höyryvirtauksesta venttiileissä
- Putkistojen ja säiliöiden eri lämpölaajenemisominaisuuksista
- Tehtaan tai prosessin ylös- ja alasajoista
- Oheislaitteiden, kuten kompressorien, venttiilien, pumppujen tai turbiinien, aiheuttamista värähtelyistä
- Paikallisista lämpötilaeroista

Yleisimmät korroosioväsymismurtumat ovat kuitenkin erilaisissa pyörivissä koenenosissa, kuten reaktoreiden sekoittimen akseleissa. /1/



Kuva 13. Metallimateriaalin korroosioväsyminen vaihtokuormituksessa korroosioympäristössä (mukaillen /13/)

4 KORROOSIOMITTAUSMENETELMÄT LABORATORIOSSA

Korroosiotutkimus laboratoriossa voidaan jaotella kolmeen eri osioon seuraavasti:

- Korroosio-olosuhteiden aggressiivisuuden ja tutkittavan materiaalin korroosionkestävyyden testaus.
- Korroosiotutkimuksen sekä korroosionopeuden mittaus- ja seurantamenetelmien kehitys.
- Materiaalien vaurioanalyysit, jotka korroosio ilmiö on aiheuttanut.

Jatkuvassa käytössä olevista laitteista ja tehdasprosesseista saadaan käytännössä luotettavin tieto materiaalien korroosionkestävyydestä. Teknologian, uusien materiaalien ja korroosionestomenetelmien nopea kehittyminen aiheuttaa tilanteen, jossa käytännön korroosiotietoa ei useinkaan ole saatavissa. Näissä tilanteissa tarvitaan nopeasti luotettavaa tietoa materiaalien korroosionkestävyydestä esimerkiksi jossakin uudessa prosessissa tai muuttuneissa ympäristöolosuhteissa. Laajamittaiseen materiaalin testaukseen ei usein ole aikaa eikä taloudellisia resursseja. Materiaalin valinnan perustana käytetään tällöin laboratoriossa suoritettujen korroosiokestävyysskoekokeiden tuloksia. Oikein suunniteltujen ja toteutettujen laboratoriokokeiden tuloksien avulla voidaan yleensä huomattavasti rajata mahdollisten materiaalivehtoehtojen määrää. Käytännön olosuhteita jäljittävissä laboratoriotesteissä harvoin pystytään ottamaan huomioon kaikki asiat, jotka vaikuttavat materiaalin korroosionkestävyyteen. /1/

Vaikeasti arvioitavia tekijöitä ovat esimerkiksi:

- Korroosioympäristössä ajan mukana tapahtuvat muutokset.
- Valmistuksen aiheuttamat rakennemuutokset materiaalissa.
- Vaurion tai virhetoiminnan korroosioympäristöön aiheuttamat muutokset.

Tärkeää tietoa materiaalien korroosionkestävyydestä saadaan myös vauriotapausten tutkimisella. Uuden materiaalin valinta tai korroosio-olosuhteiden muuttaminen ei ole perusteltua ellei selvitetä vaurion syytä tai aiheuttajaa. /1/

Korroosionkestävyyden määrittäminen laboratorio-olosuhteissa tapahtuu yleensä käyttäen pieniä, geometrialtaan yksinkertaisia koekappaleita, pientä määrää elektrolyyttiä tai muuta korroosioympäristöä. Koeolosuhteet pyrkivät simuloimaan mahdollisimman hyvin materiaalille suunniteltuja käyttöolosuhteita tai niitä muokataan sen suuntaiseksi, että saadaan selville materiaalin kestävyys korroosiota aiheuttavissa olosuhteissa. Korroosiokokeiden ja kaikenlaisen muunkin testauksen luotettavuuden kannalta on tärkeä tietää näytteen koostumus, materiaalin valmistusprosessi ja lämpökäsittelytila. Näytteestä tulee myös tietää rakenne, kovuus ja lujuusominaisuudet. Näytteen pinnan koostumus tulee myös vastata käytännön olosuhteita. /1/

4.1 Painohäviökoe

Korroosiokestävyyden määrittämiseen käytettävät kokeet ovat yleensä painohäviökokeita, eli niissä määritetään koekappaleen massan muutosta ajan funktiona korroosioolosuhteissa. Koe aloitetaan punnitsemalla koekappale, jonka jälkeen se upotetaan elektrolyyttiliuokseen. Elektrolyytin riittävyys on otettava huomioon kokeen aikana, joissakin kokeissa voi elektrolyytin koostumuksessa tapahtua merkittäviä muutoksia korroosioreaktioiden takia. Elektrolyytin voi vaihtaa alkuperäistä koostumusta vastaavaan määräajoin. Painohäviökokeen koeaika riippuu materiaalin korroosionopeudesta. Korroosionopeuden muutoksia voi seurata välipunnituksin. Näin saadaan selville korroosionopeuksien erot ja kokeen kesto. Painohäviökokeeseen liittyy oleellisenä osana näytekoekappaleiden silmämääräinen tarkastelu, jonka avulla voidaan määrittää korroosiotyyppi, korroosiotuotteiden muodostuminen ja niiden suojaava vaikutus. Kokeen jälkeen koekappale puhdistetaan korroosiotuotteista mekaanisesti, kemiallisesti tai käyttämällä elektrolyyttistä menetelmää. Puhdistuksen jälkeen koekappale punnitaan ja lasketaan massan muutos alkutilanteeseen. Painohäviökokeella yleensä pyritään määrittämään materiaalin tasainen syöpymisnopeus. Tässä työssä painohäviökoea käytettiin eristemassojen kestävyys tutkimiseen luvussa 6. /1/

4.1.1 Pistesyöpymisen testaus

Materiaalin pistesyöpymisalttiutta kloridiliuoksissa määrittävä testi suoritetaan samalla tavalla, kuin normaali painohäviökoe, mutta elektrolyytinä käytetään kloridi-

pitoisia liuoksia esimerkiksi FeCl_3 tai NaCl -liuoksia. Tätä testiä voidaan käyttää lähinnä eri materiaalien korroosiokestävyyden vertailuun kloridipitoisessa ympäristössä. /1/

4.1.2 Rakokorroosion testaus

Rakokorroosiokokeissa näytekappaleen pinnalle valmistetaan keinotekoinen rako asettamalla pintaa vasten samaa materiaalia tai esimerkiksi teflonia oleva levy. Muuten koe suoritetaan samalla tavalla kuin normaali painohäviökoe. Painohäviömittausta tärkeämpää on kuitenkin raon avaaminen kokeen jälkeen ja mahdollisen rakokorroosion havainnointi silmämääräisesti tai mikroskooppia käyttäen. /1/

4.2 Galvaaninen korroosiokoe

Galvaaninen korroosiokoe on hieman erilainen kuin normaali painohäviökoe, koska galvaanisessa korroosiokokeessa on elektrolyytissä tai sähköisessä kontaktissa toisiinsa kaksi näytekappaletta, jotka ovat kemialliselta koostumukseltaan erilaisia materiaaleja. Materiaaleista toinen toimii kokeessa katodina ja toinen anodina. Näyte-kappaleiden pinta-alojen suhde vaikuttaa galvaaniseen korroosionopeuteen erittäin oleellisesti. Korroosionopeutta voidaan nostaa pienentämällä anodin pinta-alaa, mutta näissä tapauksissa kokeen olosuhteet muuttuvat ja tulokset voivat olla harhaanjohtavia. Galvaanisen parin korroosionopeus voidaan tutkia, myös mittaamalla sähkövirta joka kulkee korroosiopiirissä. Galvaanisen parin elektrodipotentiaalieron muutokset kokeen aikana antavat myös tietoa galvaanisen parin korrosio käyttäytymisestä. /1/

4.3 Lineaarinen polarisaatio resistanssimittaus

Polarisaatioresistanssimenetelmällä mitataan näytteen hetkittäistä korroosionopeutta sähköjohtavassa liuoksessa. Tutkittavan näyte/elektrolyttiliuoksen potentiaali virrantiheys riippuvuuden mittaus suoritetaan potentiostaattilaitteistolla. Perinteinen potentiostaattilaitteisto koostuu mittakennosta sekä varsinaisesta sähköisestä potentio-

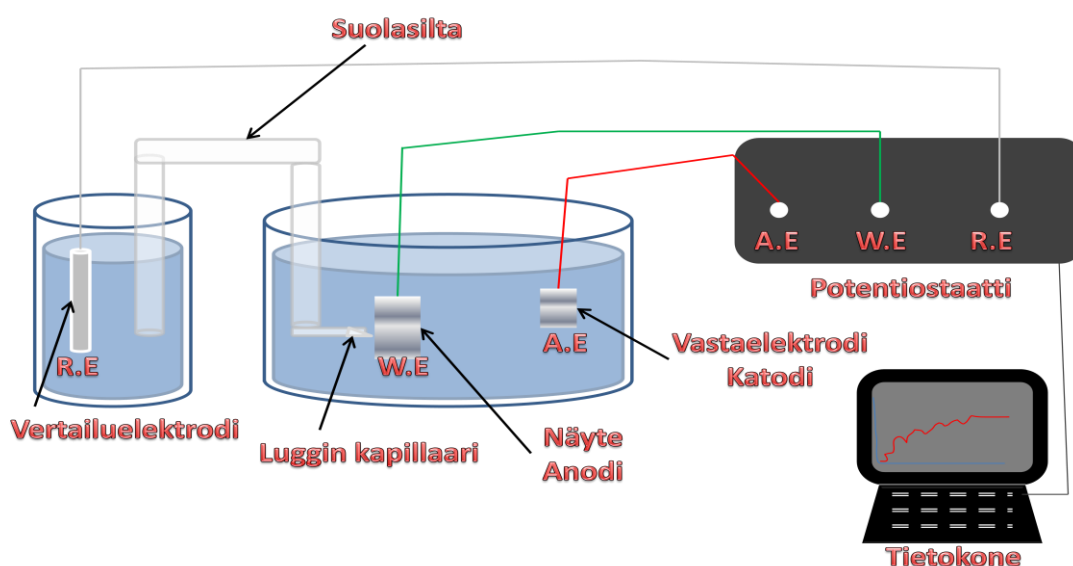
staattiyksiköstä, jonka tehtävänä on säätää ja mitata mittauskennon elektrodien välistä potentiaalia tai virtaa. Mittausarvot siirtyvät laitteistolta tietokoneelle. Tietokoneella ohjelma piirtää mittausarvoista kuvaajan. Potentiostaatin mittauskenno koostuu yleensä kolmesta elektrodista kuvan 14 mukaan. Elektrodit ovat:

- Tutkittava näyte (W.E = Working electrode)
- Referenssielektrodi (R.E = Reference electrode)
- Vastaelektrodi (A.E = Auxiliary electrode)

Tutkittavan näytteen ja elektrodin rajapinnan potentiaaliero ei voida suoraan mitata. Potentiaali määritetään tästä syystä tiettyä referenssielektrodia käyttäen. Yleisimmin käytössä oleva referenssielektrodi on kylläinen kalomelielektrodi (S.C.E).

Vastaelektrodi ja tutkittava näyte puolestaan muodostavat piirin, johon potentiostaatin vahvistinpiiri syöttää virtaa. Vastaelektrodina käytetään yleisimmin platinaelektrodia. Referenssielektrodi pyritään viemään Luggin kapillaarin avulla mahdollisimman lähelle tutkittavan näytteen pintaa, jotta vältettäisiin elektrolyyttiliuoksen vastuksen aiheuttama jännitehäviö. Sähkökemiallisia mittauksia voidaan käyttää:

- Materiaalin korroosiokäyttäytymisen tutkimiseen (passivoituminen)
- Korroasioympäristön tutkimiseen
- Paikallisten korroosiomuotojen tutkimiseen
- Korroosiomekanismin tutkimiseen
- Pinnoitteiden testaukseen ja laadunvalvontaan /1/



Kuva 14. Potentiostaattilaitteiston periaate sähkökemiallisissa mittauksissa

5 MATERIAALIN VALINTA

Näytteenpidikkeessä käytettävän materiaalin valinta on tämän opinnäytetyön kannalta yksi tärkeimmistä asioista suunnittelun ja testauksen ohella. Käytettävä materiaalia täytyi olla selvillä hyvissä ajoin ennen kuin itse näytepidikkeen suunnitteluvaiheen pystyi aloittamaan. Oikean materiaalin valinta näytepidikkeeseen oli erittäin tärkeää, koska korroosiokokeet suoritetaan autoklaaviolosuhteissa.

Autoklaavissa vaikuttavat olosuhteet ovat seuraavat:

- Korkea lämpötila yli 200 °C astetta
- Korkea paine noin 20 bar
- Rikkihappoliuos

Näytepidikkeen valmistusmateriaalilta vaaditaan näin ollen seuraavia teknisiä ominaisuuksia:

- Eristävä, materiaali ei saa olla sähköäjohtava.
- Tiivistysominaisuudet, ei saa olla huokoinen.
- Kestää korkeaa painetta.
- Korkea lämpötilankesto.
- Pieni lämpölaajenemiskerroin.
- Kemiallinen kestävyys.

Muut ominaisuudet:

- Pidikkeeseen laitettava näytekappale on muodoltaan pieni levy (n. 0,25 cm²).
- Edullinen.
- Ei kertakäyttöinen.
- Helppokäyttöinen.

Vaadittavien ominaisuuksien perusteella aloitettiin sopivan materiaalin etsintä. Materiaalin etsinnässä keskityttiin ensiksi sen kaltaisten materiaalien löytämiseen, jotka toimivat eristeenä ja omaavat korkean lämpötilankeston. Tämän jälkeen selvitettiin, onko materiaalilla muut tarvittavat ominaisuudet. Materiaalin valintaa helpottamiseksi tehtiin taulukko johon kirjattiin vaadittavat ominaisuudet (Taulukko 1). Taulukon avulla pystyttiin heti materiaaleista tietoa etsittäessä sulkemaan ne materiaalit

pois, jotka eivät täyttäneet vaadittavia ominaisuuksia. Tietoa materiaaleista etsittiin Internetistä eri valmistajien, verkkokauppojen ja maahantuojien sivuilta. Kirjallisuustietoja käytettiin etsinnässä sopivan materiaalin löytämiseksi. Materiaalin hintaan ja pidikkeen valmistuskustannuksiin ei vielä tässä vaiheessa kiinnitetty erityisesti huomiota.

Tiedon etsinnässä keskityttiin aluksi eri muovilaatuihin ja löydettiin yksi muovilaatu joka täyttää vaatimukset hyvin ja se oli PTFE eli tunnetummin teflon. PTFE-muovilla on erinomainen kemiallinen kestävyys ja se kestää korkeita lämpötiloja. Edellä mainittujen ominaisuuksien johdosta se olisi ollut yksi varteen otettava vaihtoehto, mutta taas huonoina ominaisuuksina PTFE-muovilla oli korkea lämpölaajenemiskerroin, mikäli näytteenpidin laajenee enemmän kuin varsinainen näyte, tii-viin näytteenpitimen valmistus ei onnistu. PTFE-muovia on saatavilla erilaisilla mekaanisilla ominaisuuksilla. Nämä ominaisuudet on saatu aikaiseksi lisäämällä seosaineita, mutta silloin taas muut halutut ominaisuudet voivat heikentyä. PTFE sisältämät seosaineet voivat olla esimerkiksi lasi, hiili ja pronssi. PTFE-muovia ei jätetty pois vaihtoehtoista vaan se valittiin mukaan vertailuun, koska muovilaaduista ei löytynyt muita sopivia vaihtoehtoja.

Nopeasti kävi ilmi, että markkinoilla ei ole montaa sen kaltaista tuotetta/materiaalia, jotka täyttäisivät näytteenpidikkeeltä vaadittavat eristävät ja lämpötilankesto-ominaisuudet. Jos materiaali täyttäisi edellä mainitut ominaisuudet, se ei välttämättä täyttäisi muita vaadittavia ominaisuuksia tai sillä olisi korroosiokokeiden kannalta joku häiritsevä ominaisuus. Sopivien materiaalien vähyys yllätti, koska tuntui siltä, että mikään materiaaleista ei täytä yksin kaikkia näytepidikkeeltä vaadittavia ominaisuuksia. Tässä vaiheessa ymmärrettiin, kuinka vaikeaa on löytää sopiva materiaali korroosiokokeiden haastaviin olosuhteisiin.

Pidikkeeksi sopivien materiaalien etsimistä jatkettiin, mutta sopivaa vaihtoehtoa ei PTFE-muovin lisäksi tuntunut löytyvän. Työnohjaaja Mari Lindgren ehdotti, että etsittäisiin tietoa palomassojen soveltuvuudesta käytettäväksi materiaaliksi. Tässä vaiheessa kävi selväksi, että näytepidikkeen valmistamiseen käytetään kahta eri materiaalia. Toinen materiaaleista toimii runkona ja toinen eristävän materiaalina. Runko-

materiaaliksi valittiin Gr2-laatuinen titaani, koska autoklaavin sisäosissa on käytössä tätä metallilaatua ja se kestää suunnitellut korroosioympäristöt.

Etsittäessä tietoa palomassoista huomattiin, että myös jotkut tiivistesilikonilaadut kestävät yli 200 °C asteen lämpötiloja. Sopivat palomassa- ja silikonilaadut merkittiin muistiin ja tilattiin testauksia varten. Testaukseen kuului massojen muovattavuus-, tiivistys- ja kestävyysominaisuudet. Muovattavuus arvioitiin samalla kun massoja käsiteltiin kestävyys- ja tiivistysominaisuuksien testaukseen. Massojen kestävyys ja tiivistysominaisuudet testattiin lämpötilassa 95 °C rikkihappoliuoksessa, jonka pitoisuus oli noin 10 g/l. Testauksesta on kerrottu enemmän luvussa 6.

Taulukko 1. Materiaalinvalintataulukko

Materiaalinvalintataulukko							
Vaadittavan ominaisuuden puuttuminen on merkitty punaisella							✗
Vaadittavan ominaisuuden täyttyminen osittain on merkitty oranssilla							✘
Vaadittavan ominaisuuden täyttyminen on merkitty vihreällä värillä							✕
Materiaali: Nimi/ tuotetunnus. Ominaisuudet	Titaani Gr2	Teflon PTFE	Sika Firestop	Bostik Palokitti	Loctite 5699	Sikasil Gasket	Loctite 5926
Hinta (€)	✗	✗	✕	✕	✕	✕	✕
Eriste	✗	✕	✕	✕	✕	✕	✕
Sähköeriste	✗	✕	✘	✘	✘	✘	✘
Korkea lämmönkesto (>200 °C)	✕	✕	✕	✕	✕	✕	✕
Pieni lämpölaajenemis	✘	✗	✘	✘	✘	✘	✘
Paineen kesto	✕	✕	✘	✘	✘	✘	✘
Kemiallinen kestävyys	✕	✕	✘	✘	✘	✘	✘
Tiivistys- ominaisuudet	✗	✘	✕	✕	✕	✕	✕
Kestävyys	✕	✘	✘	✘	✘	✘	✘
Muokattavuus	✕	✘	✘	✘	✕	✕	✕

6 MASSOJEN TESTAUS RIKKIHAPPOLIUKSESSA

6.1 Kokeen esivalmistelu

Kokeessa käytettiin kuvassa 15 esitettyjä noin 1 cm² kokoisia hiiliteräslevyjä, jotka oli aiemmin leikattu ja numeroitu tätä testausta varten. Kokeessa käytetyt massat tilattiin ja ne oli valittu kattamaan tarjolla olevat materiaalivaihtoehdot mahdollisimman hyvin (Kuva 16). Massat olivat:

- Loctite 5926
- Loctite 5699
- Bostik palokitti
- Sika Firestop
- Sikasil-Gasket

Kokeen suorituksesta kirjoitettiin työohje, joka löytyy liitteestä 2. Testausta varten valmistettiin 2 litraa H₂SO₄-liuosta jonka pitoisuus oli 10 g/l. Rikkihappoliuos valmistettiin pipetoimalla 11,4 ml väkevää rikkihappoa ja laimentamalla se 2 litraksi.



Kuva 15. Hiiliteräslevyt ennen koetta



Kuva 16. Tutkitut massalaadut

6.2 Massojen valmistelu koetta varten ja silmämääräinen tarkastelu

Massojen muovattavuudessa oli yllättävän suuria eroja. Suurin osa massasoista oli vaikeasti muovattavia, mikä aiheutti sen että hiiliteräs ei välttämättä ollut jokaisessa massassa hyvin tiivistetty. Massoista huomasi, että niitä ei ole tarkoitettu tämän kaltaiseen käyttöön. Yhden pinnan tiivistäminen onnistui hyvin jokaisella massalla, mutta kun piti tiivistää hiiliteräslevyn kaikki pinnat niin, se aiheutti hieman ongelmia. Massojen lisäksi testissä oli mukana teflonteippi vertailumateriaalina.

6.2.1 Palomassat

Massojen testauksessa oli kahta eri palomassalaatua Bostik palokitti ja Sika Firestop. Palomassat kuivuivat nopeasti, mikä aiheutti luultavasti huokoisia kohtia massaan. Näin ollen kokeessa käytettävä rikkihappoliuos pääsee massan läpi syntyneiden huokosten kautta helpommin hiiliteräksen pintaan. Sika Firestop:ssa huokosia tuli silmämääräisesti vähemmän kuin Bostik palokitissä. Tartuntaominaisuudet hiiliteräksen pintaan olivat hyvät molemmissa. Massoja levittäessä huomasi helposti, että kaikki hiiliteräksen pinnat olivat tiivistetty. Kuivuneet massat olivat pinnaltaan kovia. Valmiit näytteet on esitetty kuvassa 17 ja 20.

6.2.2 PTFE-teippi

PTFE-teippi oli erittäin helppokäyttöinen. Pyörittämällä teippiä muutamia kerroksia hiiliteräslevyn pintaan saatiin aikaiseksi erittäin tasainen ja tiiviin näköinen pintakerros. PTFE-teipillä päällystetty näyte on esitetty kuvassa 17 ja 20.



Kuva 17. Hiiliteräsnäytekappaleet päällystettynä palomassoilla ja PTFE-teipillä

6.2.3 Silikonimassat

Testauksessa oli käytössä kolmea eri silikonin tapaista massalaatua Loctite 5926, Loctite 5699 ja Sikasil-Gasket. Silikonimassat kuivuivat hitaasti ja olivat tartuntaomaisuuksiltaan hieman huonompia kuin palomassat. Oikeastaan tartunta ominaisuudet olivat paremmat kuin palomassoilla, mutta silikonimassat tarttuivat työvälineisiin ja sormiin, eikä hiiliteräslevyn pintaan.

Silikonimassoja joutui levittämään useita kerroksia hiiliteräksen pintaan huonon tartunnan takia ja tiiviin pinnan saamiseksi. Joidenkin silikonimassojen läpikuultavuuden takia ei aina huomannut, kuinka paksu/ohut kerros massaa oli hiiliteräslevyn pinnalla. Tiiviin massapinnan saamiseksi levitettiin varmuuden vuoksi hieman ylimäärin massoja levyn joka pinnalle. Kuivuneet silikonimassat olivat elastisia. Näytteet päällystysksen jälkeen on esitetty kuvassa 18 ja 20.

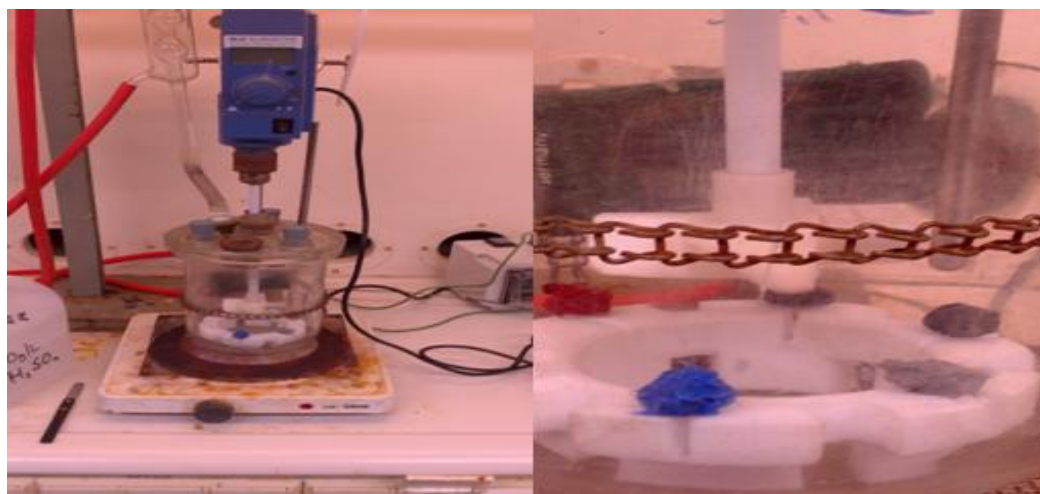


Kuva 18. Hiiliteräsnäytekappaleet päällystetty silikonimassoilla

6.3 Massojen kestävyuden testauslaitteisto

Massojen kestävyuden testauslaitteisto koottiin vetokaappiin (Kuva 19). Testauslaitteistoon kuului seuraavat laitteet:

- Moottorisekoitin
- Lämpölevy
- Lämpötilansäätölaatikko
- Lämpötila-anturi
- Lämpötilamittari
- Lasireaktori
- Pystyjäähdytin



Kuva 19. Massojen kestävyuden testauslaitteisto



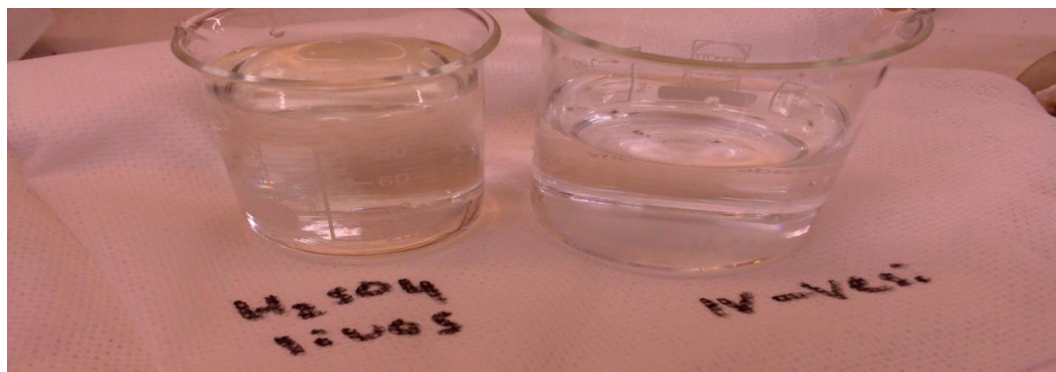
Kuva 20. Kappaleet ennen kokeen aloitusta

6.4 Massojen tarkastelu kokeen aikana

Massojen testaus rikkihappoliuoksessa kesti noin 5 ½ päivää. Testauksesta on liitteenä 3 mittauspöytäkirja. Ajon aikana seurattiin massojen kestävyyttä ja tiivistysominaisuuksia. Jos liuos pääsi ajon aikana kosketuksiin hiiliteräksen kanssa, teräksen syöpyminen alkoi välittömästi. Tämän huomasi kun sammutti reaktorin sekoituksen ja tarkasteli nouseeko, massoista pieniä kuplia.

Sika Firestop palomassa hajosi jo lämmitys vaiheessa ja se poistettiin reaktorista kesken ajon. Bostik palokitti muutti väriä mustasta harmaaseen ajon aikana, mutta syöpymistä ei ollut havaittavissa, joten sitä ei poistettu reaktorista. Kaikki muut massalaadut kestivät ulkoisesti muuttumattomina ajon loppuun asti.

Rikkihappopitoisuus pidettiin kokeen aikana lähellä 10 g/l lisäämällä kerran 5 ml 400g/l olevaa rikkihappoliuosta kun pitoisuus oli 9 g/l, jolloin liuoksen pitoisuus nousi noin 12 g/l. Kokeen lopussa H_2SO_4 pitoisuus oli noin 11,5 g/l. Rikkihappopitoisuus tarkastettiin titraamalla. Rikkihappoliuoksen väri kokeen lopetuksessa oli hieman kellertävää verrattuna kokeen alussa olleeseen kirkkaaseen liuokseen, tämä näkyy kuvasta 21.



Kuva 21. Rikkihappoliuoksen värinmuutos. Vertailuliuoksena ionivaihdettuvesi

6.5 Massojen tarkastelu kokeen jälkeen

Testauksessa käytetyt massakappaleet huuhdeltiin kokeen päättymisen jälkeen vesi-johtovedellä ja punnittiin märkänä, jonka jälkeen ne laitettiin lämpökaappiin kuivumaan 60 °C asteeseen, jotta mahdollinen pinnassa oleva kosteus saatiin haihdutettua pois. Kuvassa 22 on esitetty koekappaleet kokeen jälkeen ennen kuivausta.



Kuva 22. Kappaleet kokeen lopetuksen jälkeen ennen kuivausta

6.5.1 Palomassat

Massojen testauksessa huomasi palomassojen erot silikonimassoihin heti kokeen alussa. Sika Firestop hajosi jo lämmitysvaiheessa ja se oli poistettava reaktorista, koska massan palasia irtosi liikaa ja rikkihappoliuos pääsi kosketuksiin hiiliteräslävyyn kanssa ja levyn syöpyminen alkoi. Reaktorista pois ottamisen jälkeen massa mureni helposti hiiliteräksen pinnalta pois vähän puristettaessa, tämän huomaa kuvasta 26. Näin ollen Sika Firestop suljettiin pois mahdollisista materiaaleista. Hiiliteräs nro 4 ruostuminen on selvästi nähtävissä kuvassa 23.



Kuva 23. Hiiliteräs nro 4 ennen ja jälkeen kokeen

Bostik palokitti muutti väriä kokeen ja kuivauksen aikana mustasta harmaaseen ja edelleen vaaleaan, mutta ulkoisesti rakenne pysyi kasassa ja eikä ollut havaittavissa, että rikkihappoliuos olisi päässyt kosketuksiin hiiliteräslevyn kanssa. Palokitin värin muutoksen huomaa selvästi kuvasta 24. Palokittikappaleen paino muuttui huomattavasti kokeen aikana, kun ennen koetta se oli 4,40g, kokeen jälkeen märkänä 4,16 g ja kokeen jälkeen kuivattuna 3,71 g.

Ulkoisesti palokitti näytti kestävältä ja tiiviiltä, mutta painon- ja värinmuutos aiheutti epäilyn palokitin kestävydestä. Massaa poistettaessa hiiliteräksen pinnalta epäilyt osuivat oikein, koska hiiliteräksen pinnalla oli selvästi ruostetta (kuva 26) ja teräksen punnitustulokset myös osoittivat painon pudonneen.

Bostik palokitti muodostaa varmaan kuivuessaan huokoisen rakenteen, jolloin testauksessa rikkihappoliuos pääsi huokosia pitkin hiiliteräslevyyn asti, mutta syöpyminen ei ollut silmin havaittavissa ajon aikana. Bostik palokitti ei sovellu näytepidikkeen eristemateriaaliksi.



Kuva 24. Bostik palokitin värinmuutos testauksen aikana

6.5.2 PTFE-teippi

Kappaleita pois otettaessa reaktorista, huomasi heti että PTFE-teippi ei ollut tarpeeksi tiivis estämään rikkihappoliuoksen pääsyn hiiliteräslevyn pintaan. Kappaleen kulmiin oli tullut ruosteläikkiä, jotka näkyvät kuvassa 25, näin ollen Teflonteippiä poistettaessa teipin alta paljastui huomattava määrä ruostetta levyn pinnalta (kuva 26). Koska korroosiota oli päässyt tapahtumaan, niin PTFE-teippi ei sovellu näytepidikkeen eristemateriaaliksi, myös mahdollisesti PTFE-teippiä oli liian pieni kerros hiiliteräslevyn pinnalla, joten eristekerros ei näin ollut tarpeeksi tiivis.



Kuva 25. PTFE-teipillä tiivistetty näytekappale kokeen jälkeen



Kuva 26. Näytekappaleet avattuna testauksen ja kuivauksen jälkeen

6.5.3 Silikonimassat

Kaikki silikonimassat kestivät testauksen hyvin silmämääräisesti tarkasteltuna. Kokeen aikana massat vaikuttivat tiiviiltä ja hiiliteräksen syöpymistä ei ollut havaittavissa. Ainoa havaittu muutos oli Loctite 5699 massan pieni värin muutos harmaasta vaaleammaksi. Kuivauksen jälkeen Loctite 5699 paino oli selvästi pienempi kuin ennen koetta, kahden muun silikonimassan paino oli pysynyt muuttumattomana.

Silikonimassojen irrottaminen hiiliteräslevyjen pinnalta oli yllättävän helppoa Loctite 5926 ja Sikasil-Gasket laaduilla, mutta Loctite 5699 silikonimassa oli hieman vaikeampi irrotettava. Tarvittiin vain pieni viilto massan pintaan terävällä veitsellä ja hiiliteräksen sai väännettyä viillon kautta pois rikkomatta enemmän silikonimassan rakennetta.

Silmämääräisellä tarkastelulla merkittävää korroosiota ei havaittu silikonimassoissa olleista hiiliteräslevyistä, mitkä on esitetty kuvassa 27. Sikasil-Gasket massassa olleen hiiliteräksen numerokaiverrus oli muuttunut tummemmaksi, mutta muuta muutosta ei ollut havaittavissa. Teräslevyjen punnitustulokset osoittivat myös, että merkittävää korroosiota ei ollut tapahtunut levyissä. On mahdollista kuitenkin, että korroosiota tapahtui testauksen aikana, mutta sitä ei huomannut silmämääräisesti tai punnitsemalla. Testauksesta saaduilla tuloksilla kaikki silikonimassat eli Loctite 5926, Loctite 5699 ja Sikasil-Gasket kestivät kokeen olosuhteet.



Kuva 27. Silikonimassalla tiivistetyt näytepaleet avattuna testauksen ja kuivauksen jälkeen

6.6 Testauksen johtopäätökset

Massojen testauksen tarkoitus oli selvittää massojen kestävyyttä ja tiivistysominaisuuksia valituissa olosuhteissa. Kokeen tuloksista ja huomioista käy selville, mitkä massalaaduista voitiin hylätä ja mitkä laadut kestivät kokeen olosuhteet.

Palomassalaadut ja PTFE-teippi eivät kestäneet kokeen olosuhteita, jotenka ne eivät myöskään kestäisi vaativia autoklaaviolosuhteita. Kaikki silikonimassalaadut kestivät kokeen olosuhteet hyvin, se ei kuitenkaan tarkoita sitä että ne kestäisivät myös autoklaaviolosuhteita, koska autoklaavissa on huomattavasti vaativammat olosuhteet.

Testaus oli onnistunut, koska kokeen tuloksena saatiin selville mihin eristemateriaaleihin kannattaa keskittyä pidikkeen suunnittelussa, eikä käyttää aikaa epäsoveltuvien materiaalien tutkimiseen. Testauksen jälkeen pääsi taas etenemään suunnittelutyössä, koska saatiin kahdenlaisia tuloksia. Jos tulokset olisivat olleet samanlaisia kaikille massalaaduille, kokeesta ei olisi ollut mitään hyötyä suunnittelun ja jatkotestauksen kannalta.

Kokeen punnitustulokset ovat suuntaa antavia, koska teräslevyjen pintaan voi jäädä massojen poistamisen jälkeen hieman massaa kiinni ja testauksessa käytetty vaaka ei ollut tähän kokeeseen tarpeeksi tarkka. Käytetyssä vaa'assa ei ollut tarpeeksi desimaaleja, vähäisten painon muutoksien havaitsemiseen. Huomasin vaa'an huonon soveltuvuuden vasta punnittaessa hiiliteräslevyjä kokeen lopussa, joissakin levyissä oli selvästi havaittavaa ruostumista, mutta painon muutokset olivat hyvin vähäisiä ennen koetta oleviin punnitustuloksiin noin 20–40 mg.

On kuitenkin mahdollista että korroosiota on voinut tapahtua testauksessa käytetyissä hiiliteräslevyissä, joissa silmämääräisellä tarkastelulla ei löytynyt havaittavaa ruostumista, koska punnitustuloksilla ei luotettavasti, pystynyt toteamaan, onko vähäistä korroosiota tapahtunut, koska painon muutokset olisivat olleet muutamia milligrammoja ja kokeessa käytetyllä vaa'alla ei olisi näitä pystynyt havaitsemaan. Kuvassa 28 on esitetty yhteenveto koekappaleista ja tutkituista massoista.



Kuva 28. Kappaleet eristeiden irrotuksen jälkeen

Kokeen tuloksien perusteella Loctite 5926, Loctite 5699 ja Sikasil-Gasket silikonimassat vaikuttivat ominaisuuksiltaan tasavahvoilta. Tämä asia laitto hieman pohtimaan, että millä massalaadulla jatkokokeet kannattaisi suorittaa. Mietinnän jälkeen päädyttiin suorittamaan jatkokokeet kaikilla silikonimassa laaduilla ensiksi Sikasil-Gasket ja Loctite 5926 massoilla, koska niiden hiiliteräslevyjen pinta oli hieman tummunut kokeen aikana verrattuna Loctite 5699 massalla tiivistetyn hiiliteräslevyn pintaan.

7 VALITUT MATERIAALIT

Tiivistyskokeen perusteella silikonimassat olivat toimivuudeltaan parempia kuin palomassat. Alla on enemmän tietoa kokeen ja alkutiedon perusteella valituista materiaaleista titaanista ja silikonimassoista.

7.1 Titaani materiaalina

Titaanimetallia käytetään kohteissa, joissa materiaaalilta vaaditaan erityisen hyvää korroosionkestävyyttä. Titaania käytetään seostamattomana tai muilla metalleilla seostettuna. Titaanin laatumerkintä perustuu ASTM-B 265-79 standardiin. Tässä työssä käytettävän titaanin laatu oli ASTM Grade 2, joka on 99,2 % titaania loput 0,8 % ovat epäpuhtauksia, kuten happea, rautaa, typpeä, hiiltä tai vetyä. Näillä epäpuhtauksina olevilla aineilla voidaan säätää titaanin mekaanisia ominaisuuksia. /1/

Titaanin erinomainen korroosionkestävyys perustuu sen pintaan lievästikin hapettavissa olosuhteissa muodostuvan passiivikalvoon, joka on huomattavasti pysyvämpi ja lujempi kuin ruostumattoman teräksen passiivikalvo. Titaani syöpyy yleensä tasaisesti, piste- tai raerajakorroosiota ei yleensä esiinny. Titaania voidaan työstää normaalein konepajamenetelmin. Sen käyttäytyminen on samankaltaista kuin ruostumattomien terästen. Titaanin tärkeimmät fysikaaliset ominaisuudet on esitetty taulukossa 2. /1/

Taulukko 2. Titaanin fysikaaliset ominaisuudet. /1/

Tiheys	4500	(kg/m ³)
Kimmomoduuli	10800	(N/mm ²)
Liukumoduuli	44000	(N/mm ²)
Sulamispiste	1670	(°C)
Ominaislämpökapasiteetti	0,58	(kJ/Kkg)
Lämmönjohtavuus	17	(W/Km)
Pituuden lämpölaajenemiskerroin	9,1	(10 ⁻⁶ K ⁻¹)
Ominaisvastus	500	(nΩm)

7.2 Silikonimassa materiaalina

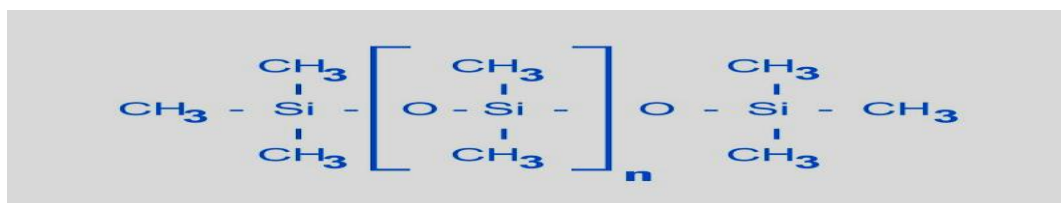
Silikonit ovat synteettisiä materiaaleja. Silikonilla on tuhansia sovelluksia. Silikonit ovat koostumukseltaan polymeerejä ja ne voivat ottaa eri fysikaalisia muotoja. Muodot vaihtelevat kiintoaineista nesteisiin ja tahnoista öljyihin. Silikonit toimivat hyvin olosuhteissa, joissa perinteiset materiaalit tuhoutuisivat. /7/ Silikonin perusominaisuuksiin kuulu esimerkiksi seuraavat asiat:

- Tiivistys
- Päällistäminen
- Veden pitävyys
- Eristävyys
- Ei johda sähköä
- Elastinen
- Lämmönkestokyky varauksin

Silikonin perusominaisuudet kuvaavat hyvin näyteidikkeeltä vaadittavia tärkeitä ominaisuuksia. Näyteidikkeen eristemateriaaliksi valitut silikonimassat kuuluvat RTV-1 luokkaan, josta on kerrottu enemmän seuraavassa kohdassa.

Silikonimassa RTV-1

Huoneenlämpötilassa kovettuvista ja yksikomponenttisista silikonimassoista käytetään nimitystä RTV-1 (Room-temperature-vulcanising one component rubbers). Silikonimassa koostuu polydimetyylisiloksaanista (PDMS) kuva 29, silloitusaineesta, täyteaineista ja apuaineista. Silloitusaine reagoi ilmakehän kosteuden kanssa ja alkaa muodostaa sivutuotetta. Sen vuoksi alkaa massan pinnalle kovettua kuivakalvo joka vähitellen ulottuu koko massanrakenteeseen. Sivutuote, joka muodostuu massan kovettumisen aikana, vaihtelee silloitusainetyypin mukaan se voi olla esimerkiksi ammiinia, etikkahappoa tai alkoholia./7/ RTV-1 silikonimassat ovat hyvä ratkaisu moniin erilaisiin tiivistyksiin, liimaus- ja päällystystarpeisiin. Ne ovat erittäin kestäviä ja lisäaineet varmistavat, että ne kestävät myös korkeita lämpötiloja. Silikonimassoja käytetään auto-, rakennus- ja elektroniikkateollisuudessa. /7/



Kuva 29. Polydimetyylioksaanin kemiallinen kaava /7/

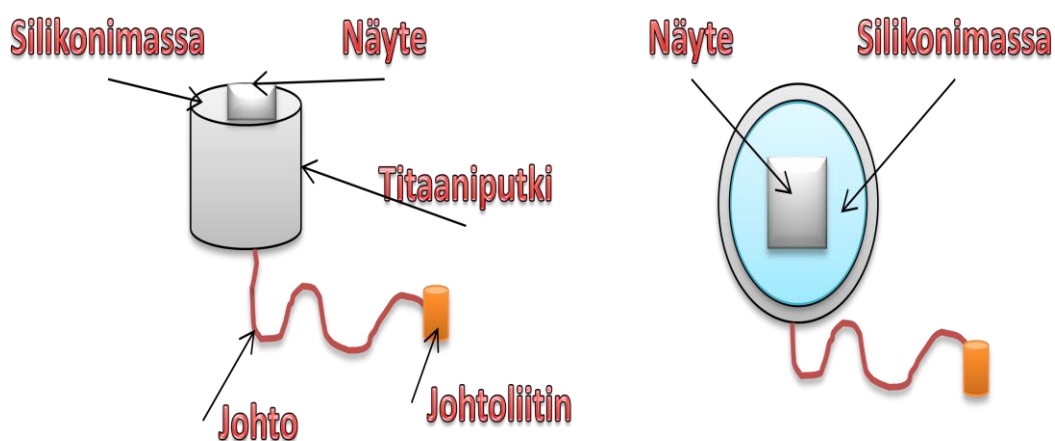
8 KORROOSIOTUTKIMUS POTENTIOSTAATTILAITTEELLA NORMAALISSA ILMANPAINEESSA

Tiivistysmassojen testauksen jälkeen suoritettiin korroosiokoe normaalissa ilmanpaineessa. Kokeen tarkoituksena oli selvittää onko tähän asti kehitetyt suunnitelmat ja ratkaisut toimivia korroosiomittauksissa, ennen kuin työssä edetään vaativiin autoklaaviolosuhteisiin.

8.1 Kokeen esivalmistelut

Kokeen valmistelut aloitettiin näytepidikkeen suunnittelulla. Pidikkeen suunniteltu rakenne oli kokeessa todella yksinkertainen kuten kuvasta 30 huomaa. Näytepidikettä varten tilattiin titaaniputkea, jonka laatu oli Gr2 ja sisähalkaisija 16 mm. Pidikkeen eristemateriaalina käytettiin silikonimassoja, joita oli jäljellä edellisestä kokeesta. Näytekappaleena käytettiin 316L teräslaatua.

Kokeen olosuhteet olivat samanlaiset kuin massojentestauksessa, joten samaa työohjetta pystyi käyttämään tässä kokeessa. Ainoa isompi muutos kokeen suoritukseen oli se, että tutkittavia näytteitä oli kerralla yksi. Kokeessa käytettiin potentiostaattilaitetta korroosiokäyttämisen mittaukseen.



Kuva 30. Kuvassa on esitetty näytepidikkeen suunnitelma sivulta ja ylhäältäpäin

8.2 Näytepidikkeen valmistus

Näytepidike valmistettiin leikkaamalla 20 mm:n palanen titaaniputkesta (kuva 31). Näytelevy liitettiin kuparilankaan juottamalla (kuva 32) ja pujotettiin titaaniputken läpi. Kuparilangan suojamateriaalina käytettiin PTFE-putkea (kuva 33). Putki asetettiin pöydälle näytepuoli alaspäin, jonka jälkeen putki täytettiin silikonimassalla (kuva 34–35). Näytepidikkeen valmistuksesta kirjoitettiin työohje joka löytyy liitteestä 4.



Kuva 31. Titaaniputken palanen, joka toimii tukirakenteena näytteenpidikkeelle.



Kuva 32. Näytelevy teräslaatu 316L liitetty kuparilankaan juottamalla.



Kuva 33. Mittausjohdon eli kuparilangan suojamateriaali PTFE-putki.



Kuva 34. Testaukseen valmiit näytepidikkeet. Sivulta päin kuvattuna



Kuva 35. Testaukseen valmiit näytepidikkeet. Päältä päin kuvattuna



Kuva 36. Valmis näytepidike korroosiomittaus testauksessa, jonka eristemateriaalina on käytetty Loctite 5699 silikonimassaa

8.3 Testauslaitteisto

Mittauksissa käytettiin AMETEK yritykseen kuuluvan Princeton Applied Research:in valmistamaa Versastat 3F potentiostaattilaitteistoa (kuva 37) ja siihen kuuluvaa Versastudio tietokoneohjelmistoa. Versastudio-ohjelmistossa on asennettuna monia erilaisia mittausohjelmia, mutta tässä työssä käytettiin niistä vain kahta:

- Lepopotentialimittaus (OCP)
- Lineaarinen polarisaatio resistanssimittaus (LPR)

Elektrodeina molemmissa mittauksissa OCP ja LPR käytettiin vastaelektrodina platinaelektronia (kuva 38) ja referenssielektrodina (vertailuelektrodina) elohopea/elohopeasulfaattielektrodia ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) (kuva 39) ja työelektrodina toimi teräs-laatu 316L joka oli eristetty tutkittavalla silikonimassalaadulla.



Kuva 37. VersSTAT 3F potentiostaattilaite

8.3.1 Lepopotentialimittaus (OCP)

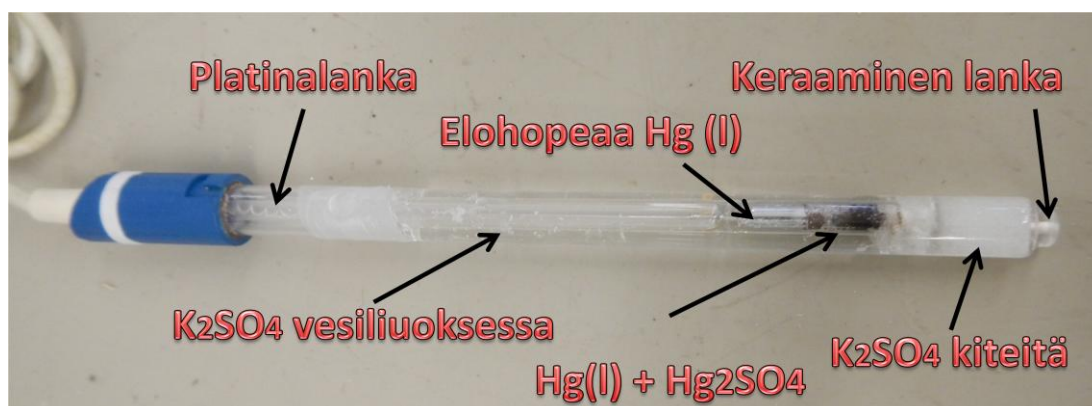
OCP lyhenne tulee englanninkielen sanoista open circuit potential, joka suomeksi tarkoittaa lepopotentiaalia. OCP:tä kutsutaan korroosiomittauksissa myös tasapaino-, tai korroosipotentiaaliksi. Tässä työssä käytetään OCP-mittauksista lepopotentiaali nimikettä. Lepopotentialimittauksissa elektrodeille ei syötetä virtaa potentiostaattilaitteistosta, vaan potentiostaatti mittaa järjestelmän potentiaalin millivolteina tasapainotilassa.

8.3.2 Lineaarisen polarisaation resistanssimittaus (LPR)

LPR lyhenne tulee englanninkielen sanoista linear polarization resistance, ja suomeksi tämä tarkoittaa lineaarisen polarisaation resistanssi, josta käytetään myös nimeä polarisaatiovastus. Lineaarinen polarisaatio resistanssimittaus on ainoa korroosion seurantamittaus menetelmä, jonka avulla korroosionopeus voidaan mitata reaaliajassa. LPR mittaukset ovat kuitenkin erittäin herkkiä häiriöille, mutta jos mittaukselle haitallisia häiriötekijöitä ei esiinny, niin LPR-menetelmä on huomattavasti muita korroosiomittaus menetelmiä parempi, tiedonlaadun ja mittausnopeutensa ansiosta. LPR tekniikkaa hyödynnetään teollisuudessa jatkuvatoimivissa korroosion seurantamittauksissa. Laboratoriossa suoritettavan LPR-mittauksen toimintaperiaate on käsitelty jo aiemmin kohdassa 4.3 Polarisaatiovastusmenetelmä./9/



Kuva 38. Platinaelektrodi



Kuva 39. Elohopea/elohopeasulfaatti elektrodin rakenne

8.4 Kokeen suoritus

Korroosiokokeissa mitattiin kaksi eri mittausta OCP ja LPR kolmella eri silikoni-massalaadulla. Yhden massalaadun testaus näytepidikkeen eristemateriaalina potens-tiostaattilaitetta käyttäen kesti noin 6 tuntia. Testejä myös uusittiin useita, tiivis-tysongelmien takia ja toimivan ratkaisun löytämiseksi. Kuvassa 40 on esitetty kor-roosiomittauksien testauslaitteisto.

Kokeissa käytettiin elektrolyyttiliuoksena laimeaa rikkihappoliuosta, jonka pitoisuus oli noin 10 g/l. Liuos lämmitettiin ennen mittauksien aloittamista tavoitelämpötilaan joka oli 95 °C astetta. Lepopotentialimittaus aloitettiin heti tavoitelämpötilan saa-vuttamisen jälkeen ja se kesti noin 4-5 tuntia. Lineaarinen polarisaatio resistanssimit-taus aloitettiin lepopotentialimittauksen jälkeen ja LPR-mittaus kesti noin 15 mi-nuuttia. Yleensä jo lepopotentialimittauksissa huomattiin, jos silikonieristys vuotaa, koska lepopotentialimittauskäyrä ei pysynyt tasaisena. Näissä tapauksissa näytteille suoritettiin kuitenkin lineaarinen polarisaatio resistanssimittaus harjoituksen vuoksi. Tiivistyksen pettämisen huomasi myös testien jälkeen poistamalla eriste materiaalin kuparilangan ympäriltä. Langan pintaan oli näissä tapauksissa muodostunut vihertävä patinakerros, joka kertoo kuparin korroosiosta. Näin ollen eristemateriaali ei ollut tarpeeksi tiivis ja elektrolyyttiliuos oli päässyt kosketuksiin kuparilangan kanssa.

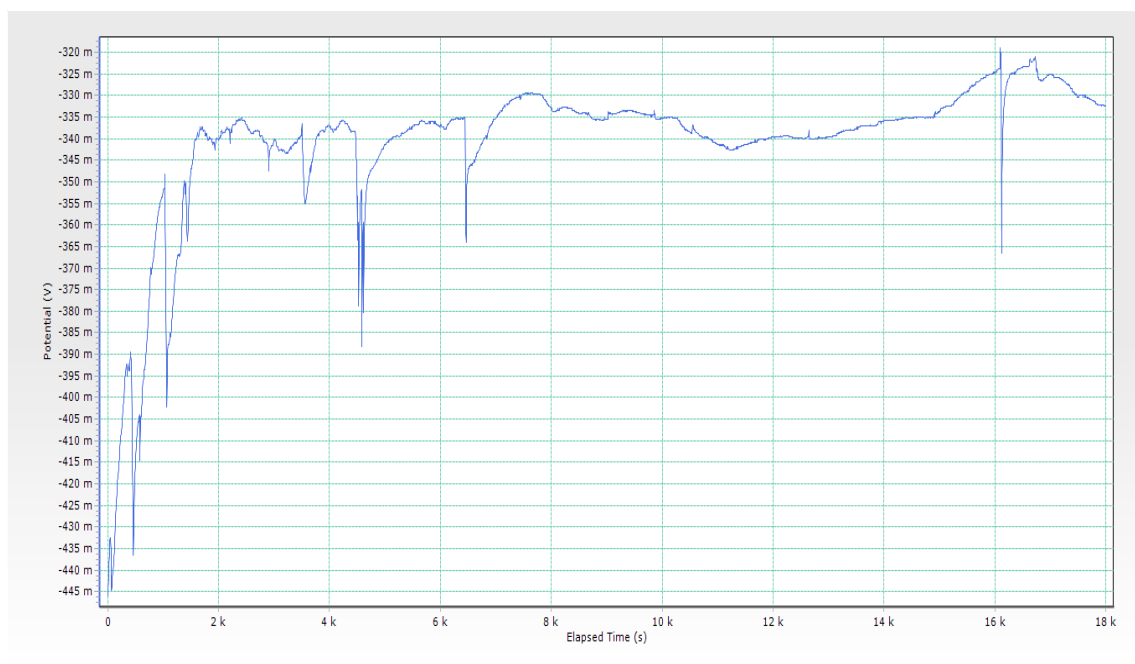


Kuva 40. Korroosiokokeissa käytetty testauslaitteisto

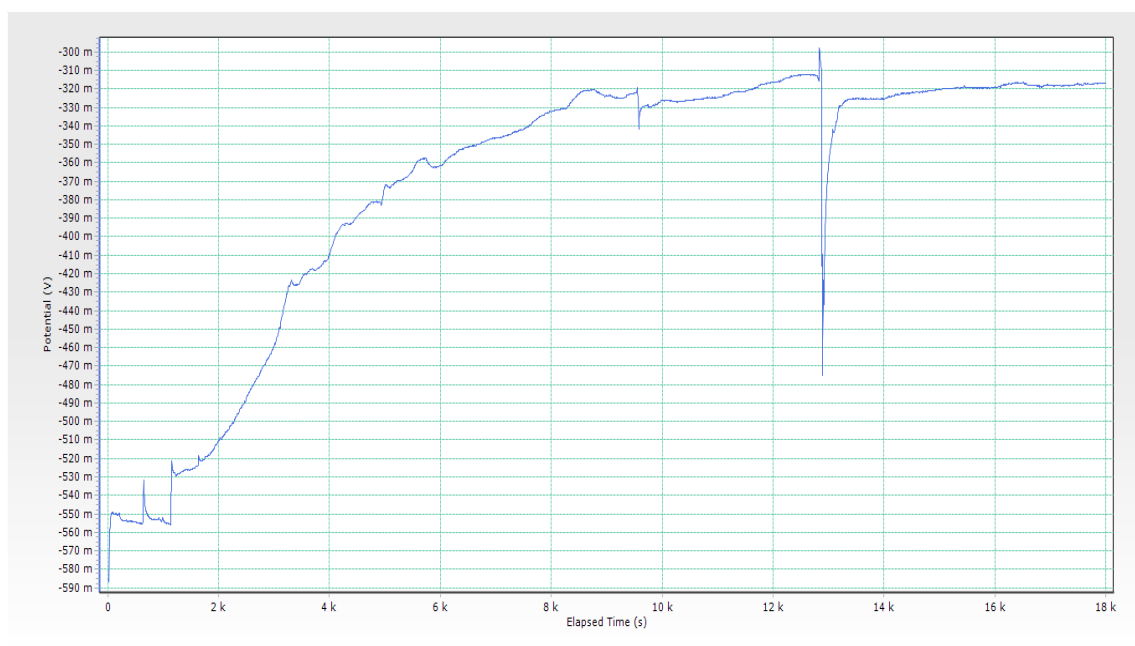
Parhaiten näissä olosuhteissa toimivan eristemateriaalin valinnan jälkeen, jatkettiin kokeita toistettavuusmittauksilla. Mittauksia suoritettiin tässä työn vaiheessa yli 15 kappaletta toistettavuusmittaukset huomioon ottaen. Epäonnistuneita mittauksia oli yllättävän suuri prosentti koko mittausmäärästä. Nämä epäonnistuneet mittaukset johtuivat usein tiivistyksen pettämisestä. Mittauksia enemmän toistettua oikeanlainen tiivistystapa löytyi ja näin ollen mittauksista häiriötekijät vähentyivät. Mittauksissa häiriöitä aiheuttivat nämä muuttuvat tekijät: Teräsnäytteen 316L pinnan hionta, epäpuhtaudet näytteessä tai elektrolyytissä, lämpötilan heilahdukset, ilmakuplat suolasillassa ja luggin kapillaarin etäisyys näytteestä. Toistettavuusmittauksien tuloksissa oli näin ollen hieman eroavaisuuksia edellä mainittujen tekijöiden johdosta. Tärkeä huomio oli myös silikonimassan kuivumisaika/kovettumisaika, jos kuivumisaika ei ollut tarpeeksi pitkä, eikä näin ollen silikonimassa ollut kovettunut läpikotaisin tulokset olivat myös harhaanjohtavia. Kokeiden perusteella silikonimassan kuivumisajaksi määriteltiin yli 2 vuorokautta, jolla varmistettiin läpikotainen massan kuivuminen.

8.5 Testauksen johtopäätökset

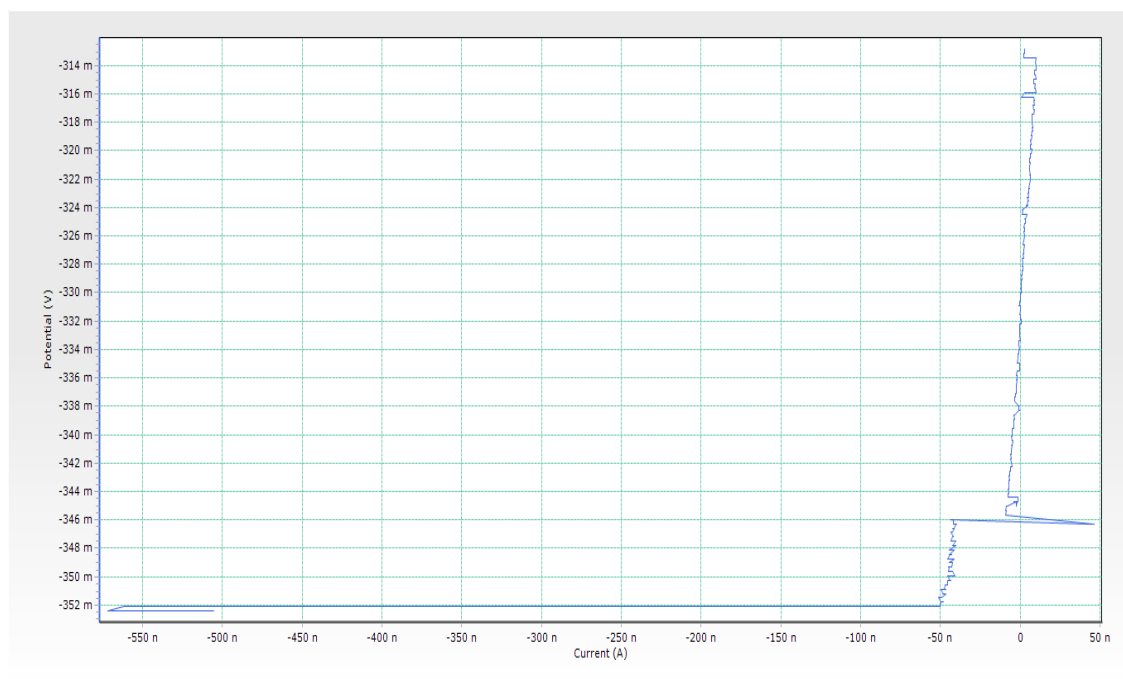
Useiden mittauksien perusteella silikonimassa Loctite 5699 toimi varmemmin kokeen olosuhteissa. Näin ollen lopullisen näytepidikkeen suunnittelu pystyttiin aloittamaan kokeen tuloksien rohkaisemana. Kuvissa 41–44 on esitetty kuvaajia OCP ja LPR mittauksista Loctite 5699 silikonimassan toistettavuuskokeista. Lepopotentiaali kuvaajissa y-akselilla on potentiaalilukema (mV) ja x-akselilla mittausaika. Lineaarisissa polarisaatio resistanssikuvaajissa y-akselilla on potentiaaliarvo (mV) ja x-akselilla sähkövirta. Enemmän kuvaajia Vertailukoemittauksista löytyy liitteestä 5 ja liitteestä 6 löytyy taulukko, jonka avulla $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ elektrodin potentiaali arvoja voidaan verrata muihin yleisesti käytössä oleviin referenssielektrodeihin.



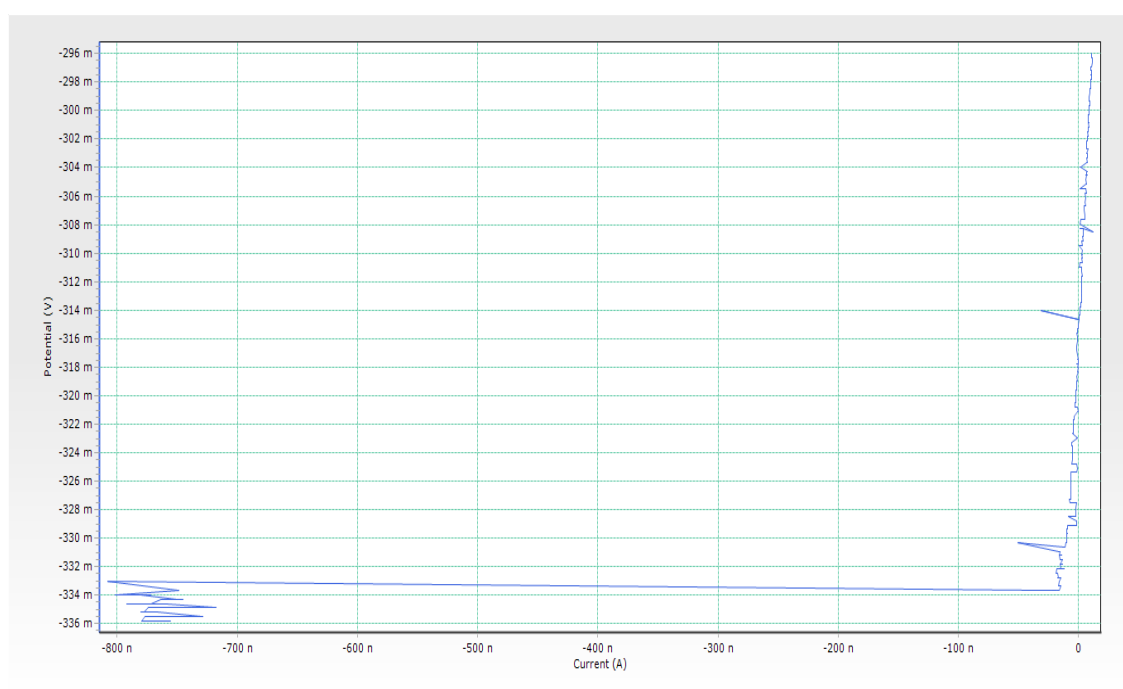
Kuva 41. Loctite 5699 vertailukoe 4 lepopotentiaalimittaus 5 h (Elektrodit A.E = platina, R.E = $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, W.E = teräslaatu 316L, elektrolyyttiliuos 11,7 g/l H_2SO_4 , lämpötila 95 °C) 27.8.2014



Kuva 42. Loctite 5699 vertailukoe 5 lepopotentiaalimittaus 5 h (Elektrodit A.E = platina, R.E = $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, W.E = teräslaatu 316L, elektrolyyttiliuos 11,7 g/l H_2SO_4 , lämpötila 95 °C) 28.8.2014



Kuva 43. Loctite 5699 vertailukoe 4 lineaarinen polarisaatio resistanssimittaus (Elektrodit A.E = platina, R.E = Hg/Hg₂SO₄, W.E = teräslaatu 316L, elektrolyyttiliuos 11,7 g/l H₂SO₄, lämpötila 95 °C) 27.8.2014



Kuva 44. Loctite 5699 vertailukoe 5 lineaarinen polarisaatio resistanssimittaus (Elektrodit A.E = platina, R.E = Hg/Hg₂SO₄, W.E = teräslaatu 316L, elektrolyyttiliuos 11,7 g/l H₂SO₄, lämpötila 95 °C) 28.8.2014

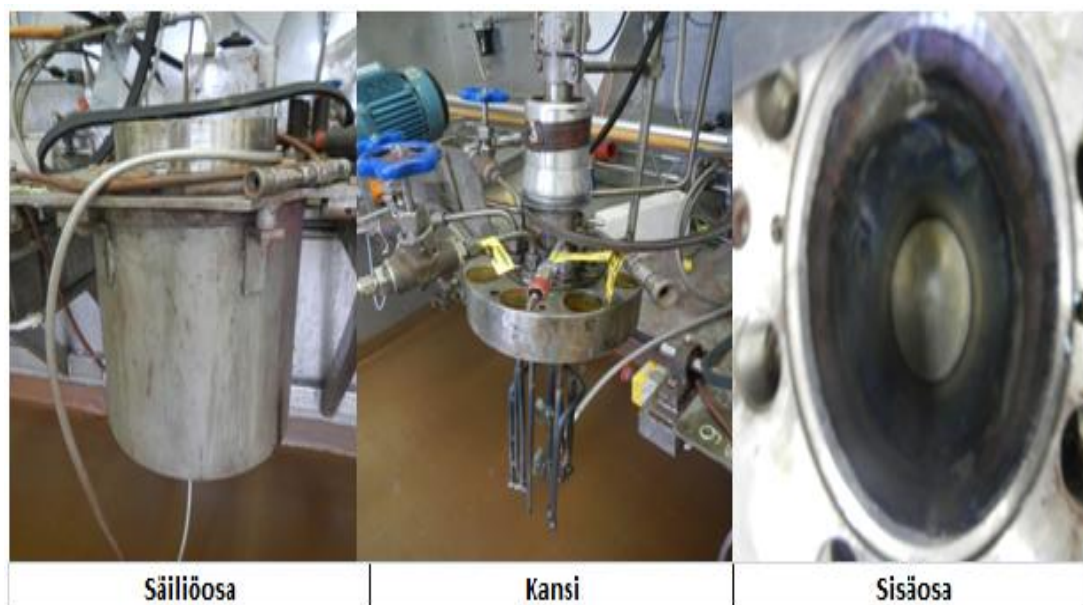
9 AUTOKLAAVI

Korroosiokokeissa käytettävän autoklaavin toiminta ja rakenne oli tärkeä käydä läpi, ennen varsinaisen näytepidikkeen suunnittelua, tällöin saatiin selville kaikki tarvittavat tekijät mitä pidikkeen rakenteen suunnittelussa täytyy ottaa huomioon.

Autoklaavi on painelaite, jonka sisältöä kuumennetaan suljetussa astiassa. Astiassa on avattava ja pikalukittava kansi, seinä tai pääty toistuvaa täyttöä tai tyhjennystä varten. /10/

Tässä opinnäytetyössä käytettävä autoklaavin rakenne ja lisäosat on suunniteltu alun perin rikasteiden paineliuotuskokeita varten (Kuva 45). Autoklaavi on Autoclave engineers yrityksen valmistama, ja sen maksimi käyttöolosuhteet paineen osalta ovat 105 bar ja lämpötilan +300 °C. Autoklaavin osat, jotka ovat suoraan kosketuksissa kuumennettavaan liuokseen, on valmistettu Gr2 laatuluokallisesta titaanista. Autoklaavin rakenteissa on lämmitysvastukset, jotka kuumentavat kannella suljettuun tilaan lisätyn liuoksen yli kiehumispisteen. Kun liuoksen lämmitys tehdään suljetussa tilassa, alkaa autoklaavin sisällä muodostua painetta. Mitä korkeammiksi autoklaavin lämpötila on säädetty sitä korkeammaksi autoklaavissa vallitseva paine kasvaa, näin ollen liuos pysyy autoklaavissa nestemäisenä paineen nousun takia, joka puristaa liuosta kokoon, siis korkeamman paineen avulla voidaan käyttää korkeampia lämpötiloja liuotuskokeissa. Autoklaavin voidaan syöttää myös kaasuja esimerkiksi typpeä, jolloin autoklaavin sisällä olevaa painetta voidaan korottaa.

Autoklaavin sisällä on jäähdytysputkisto, jossa on vesikierto. Jäähdytysputkiston tehtävänä yhdessä lämmitysvastuksien kanssa on pitää lämpötila säätöjärjestelmän säädetyssä arvossa. Autoklaavissa on myös murtokalvo, jonka tarkoituksena on murtua ja vapauttaa hallitusti autoklaavissa vallitseva paine pois, jos autoklaaviin on tullut tekninen vika käytön aikana ja paine on päässyt kasvamaan liian suureksi. Autoklaavin sisäosassa on myös liuokseen sekoitukseen käytettävä sekoitusakseli potkureineen, kaasunsyöttöputki, näytteenottoputki, kaasun läpivirtausputki ja lämpötilamittauksen suoja-putki. Autoklaavin sisäosa on näiden edellä mainittujen lisäosaputkien johdosta erittäin ahdas. Autoklaavin ahtaus on pidikkeen suunnittelussa yksi merkittävä tekijä.



Kuva 45. Autoklaavi

9.1 Turvallisuus

Autoklaavilaitteistoa ei saa koskaan antaa osaamattomiin käsiin eikä valvomattomaan käyttöön. Autoklaavia käyttävän henkilön on saatava käyttökoulutus ennen autoklaavin käyttöä. Turvallinen käyttö edellyttää autoklaavin sekä sen hallinta- ja turvalaitteiden tuntemista ja käyttöön liittyvien vaarojen ymmärtämistä./6/

Autoklaavin käytössä työturvallisuus on erittäin tärkeä asia. Korkeassa paineessa ja lämpötilassa autoklaavin sisällä olevaan liuokseen varastoituu suuri määrä energiaa. Jos tämä energia pääsee autoklaavista hallitsemattomasti purkautumaan seuraukset voivat olla todella vakavia. Tämä voi tapahtua esimerkiksi seuraavanlaisten häiriötilanteiden seurauksena:

- Autoklaavin tiivistys voi pettää käytön aikana.
- Autoklaavilaitteiston tai sen osien hajoaminen kesken ajon.
- Autoklaavissa olevan sisällön eli liuoksen odottamaton käyttäytyminen.
- Autoklaavilaitteiston mittareiden ja mittausantureiden toimintavirheet.

9.2 Autoklaavin kunnon tarkastus

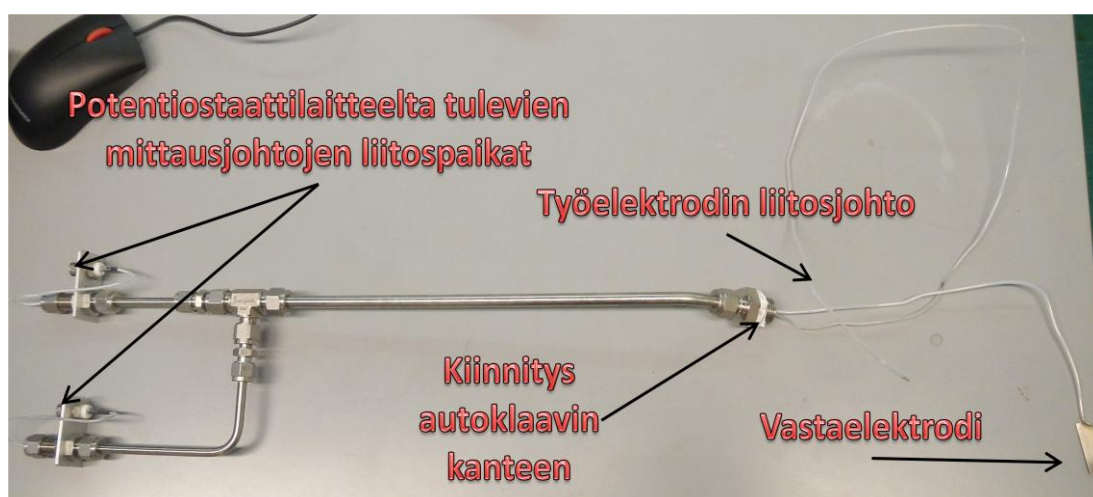
Autoklaavin kunto ja puhtaus tulee tarkistaa aina ennen käytön aloittamista. Tarkistukseen kuuluu silmämääräinen tarkastelu autoklaavin sisä- ja ulkopuolelta. Tämän tarkastuksen avulla huomataan, että onko autoklaaviin edellisen käytön jälkeen muodostunut syöpymistä, kolhuja tai muodonmuutoksia, jotka heikentävät autoklaavin lujuutta.

10 NÄYTEPIDIKKEEN SUUNNITTELU

Näytepidikkeen suunnittelussa ja valmistamisessa tarvitsi ottaa erittäin tarkasti huomioon monenlaisia tekijöitä haastavien autoklaaviolosuhteiden ja korroosiomittauksen toimivuuden kannalta. Suunnittelussa lähdettiin aluksi toteuttamaan kahta erilaista ratkaisua näytepidikkeestä. Ensimmäinen versio oli työssä aiemmin tutkittu silikonimassan käyttö eriste- ja kiinnitysmateriaalina. Toinen versio tuli mukaan tutkimustyöhön tässä vaiheessa, koska epäiltiin vahvasti ensimmäisen ratkaisun silikonimassa tiivistyksen pettävän joutuessaan paineen alaiseksi. Näytepidike, jossa eristemateriaalina käytetään silikonimassaa toimii normaalissa ilmanpaineessa korroosiomittauksissa, mutta silti ei haluttu ottaa riskiä ja testata sitä vielä käytännössä autoklaaviolosuhteissa, vaan tutkimuksia jatketaan vielä toisen ratkaisun löytämiseksi näytteenpitimeksi.

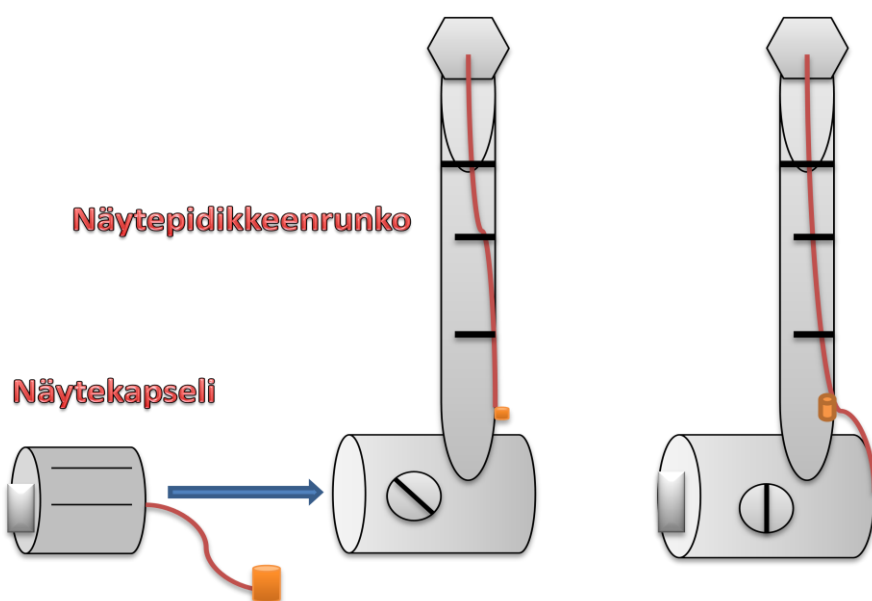
10.1 Näytepidikkeen suunnittelu versio 1

Suunnittelussa ei tarvinnut pohtia potentiostaattilaitteelta tulevien mittauselektrodi johtojen läpivientiä autoklaavinkannesta, koska tätä varten oli valmistettu aikaisemmin läpivientiosa Cormet Oy:n toimesta (kuva 48). Valmis johtojen läpivientiosa helpotti huomattavasti näytepidikkeen suunnittelua.



Kuva 46. Mittauselektrodi johtojen läpivientiosa

Näytepidikkeen suunnittelulla haettiin yksinkertaista ja käyttötärpeeseen soveltuvaa ratkaisua. Autoklaavin sisätila on erittäin ahdas jäähdytysputkien, sekoittimen ja lisäosaputkien takia, joten tilan puute oli ensimmäinen ongelma suunnittelussa. Pienellä pohtimisella tästäkin ongelmasta selvittiin. Pidike päätettiin kiinnittää autoklaavin kanteen titaanitangon avulla, tangon toiseen päähän on hitsattu titaaniputki, johon varsinainen pidike sijoitetaan ja toiseen päähän liitosnipa, jonka avulla pidike kiinnitetään autoklaavin kanteen. Näytepidikkeeseen siis kuulu kaksi erilaista osaa varsiosa eli tukiosa, joka on koko ajan kiinni autoklaavin kannessa ja näyteosa jossa varsinainen näyte on (kuva 48). Näyteosa toimii niin sanottuna kapselina, jonka pysyy vaihtamaan korroosiomittauksien välillä. Tämä helpottaa korroosiomittauksia, koska näytekapseleita pystyy valmistamaan erilaisille tutkittaville metallilaaduille valmiiksi ennen mittauksia. Tällä suunnittelu ratkaisulla ei pystytä aivan täyttämään aluksi määriteltyä vaatimusta pidikkeen ei kertakäyttöisyydestä näytekapseliosan takia, mutta näytekapseleita pystyy kuitenkin hyödyntämään tulevilla mittauksissa vaihtamalla tutkittavan metallinäytteen ja tiivistämällä kapselin uudestaan silikonimassalla. Korroosiomittauksissa vastaelektrodi olisi kiinnitetty autoklaaviin sisäosan rakenteisiin parhaaksi nähtävällä tavalla ja vertailuelektrodi autoklaavin ulkopuolelle klaavin kanteen. Tämä pidikkeen suunnittelu versio jätettiin kuitenkin pois autoklaavitestaus vaiheesta ja keskityttiin suunnittelussa pelkästään versioon, jossa ei käytetä silikonimassaa. Pidikkeestä ei tehty varsinaista suunnittelukuvaa.



Kuva 47. Näytteenpitimen esisuunnittelukuva

10.2 Näytepidike suunnittelun johtopäätökset

Palaverissa ennen versio 2 suunnittelun aloittamista, käytiin läpi kaikki mahdolliset ongelmatekijät mitä näytepidike versio 1 mahdollisesti sisälsi, joten versio 2 suunnittelussa pyrittiin ottamaan huomioon kaikki nämä mahdolliset ongelma tekijät ja sulkemaan ne pois. Ongelmatekijöitä suljettaessa pois huomattiin, kuinka merkittävästi näytepidikkeeltä vaadittavat ominaisuudet muuttuivat opinnäytetyön alussa ilmoitetuista lähtötiedoista. Muuttuneet tiedot esimerkiksi olivat näytekappaleen koko ja muoto, levymäisestä tankomaiseen. Tankomaisen näytekappaleen valinnalla pystytään paremmin varmistamaan se, että näytteen ja pidikkeen välistä/läpi ei pääse paineenalainen liuos kulkeutumaan mittausjohtoihin. Myös mittausjohtojen läpivientiosaa autoklaavinkannesta ja johtojen sijoituspaikkaa autoklaavin sisäosassa tullaan muuttamaan alkutietoihin nähden, nämä muutokset vaikuttavat merkittävästi näytepidikkeen rakenteeseen ja ulkoisiin muotoihin. Muutoksien takia opinnäytetyön aika-
taulu ja laajuus alkoivat kasvaa liian suureksi, jolloin päätettiin rajata opinnäytetyö koskemaan vain näytepidike versio 1 koskeviin tutkimustuloksiin.

11 TYÖN TULOKSET

Näytteenpidike versio 1 suunnittelussa ja testauksessa saatiin onnistuneita tuloksia, vaikkei näytepidike ratkaisua päätyntykään varsinaisiin autoklaavissa suoritettaviin korroosiomittauksiin. Työn eri testaus vaiheiden tuloksista ja huomioista käy ilmi, että silikonimassa soveltuu eriste- ja tiivistysmateriaaliksi alle 100 °C:ssa ja normaallissa ilmanpaineessa suoritettaviin korroosiomittauksiin. Tätä tietoa ei ollut opinnäytetyön aloitusvaiheessa selvillä, joten tämän tiedon avulla korroosiomittauksia voi suorittaa käyttämällä näytteen eriste- ja tiivistemateriaalina silikonimassaa.

Silikonimassan käyttöä tutkittiin vain, kun elektrolyyttiliuoksena toimi laimea rikkihappoliuos, näin ollen ei ole varmuutta siitä, toimiiko ratkaisu myös silloin, kun käytetään eri koostumukseltaan olevia elektrolyyttiliuoksia. Jatkotutkimuksia voisi aiheesta tehdä tutkimalla silikonimassan käyttäytymistä korroosionäytteen tiivistemateriaalina eri kemialliselta koostumukseltaan ja konsentraatioiltaan olevien elektrolyyttiliuosten kanssa.

Mahdollisesti pidikeratkaisu toimisi tämän tutkimuksen päätarkoituksessa eli autoklaaviolosuhteissa, mutta tässä opinnäytetyössä sitä ei testattu, koska epäiltiin vahvasti silikonimassa tiivistyksen pettävän joutuessaan paineen alaiseksi.

12 VIRHEARVIOINTI

Työn mittaustuloksien luotettavuuteen suoritettavien testien aikana ovat vaikuttaneet useat eri asiat. Korroosiokokeitten olosuhteet eivät olleet aina täsmälleen verrattavissa toisiinsa lämpötilasta ja rikkihappoliuoksen väkevyyseroista johtuen myös tietenkin inhimillisiä virheitä on voinut tapahtua. Työssä ei kuitenkaan kaikkien testien mittaustulokset ollut päätarkastelussa vaan testeihin valittujen materiaalien käyttäytymisen silmämääräinen tarkastelu. Mittaustuloksia käytettiin tukemaan silmämääräisesti tehtyjä havaintoja. Työn eri testivaiheet pyrittiin tekemään huolellisesti, jotta käyttövalmiin näytteenpitimin materiaalit kestäisivät siltä vaaditut ominaisuudet.

Työn materiaalin tiivistysominaisuuksien korroosiomittauksissa oli pieniä ongelmia, johtuen potentiostaattilaitteiston mittausherkkyydestä. Laitteisto reagoi erittäin herkästi pieniinkin häiriötekijöihin. Mittauksista saatiin luotettavia tuloksia, kun häiriötekijät saatiin suljettua pois ja ne tunnistettiin.

Epäonnistuneita korroosiomittauksia potentiostaattilaitetta käyttäen oli yllättävän suuri prosentti koko mittausmäärästä. Nämä epäonnistuneet mittaukset johtuivat usein tiivistyksen pettämisestä. Mittauksia enemmän toistettua oikeanlainen tiivistystapa löytyi ja näin ollen mittauksista häiriötekijät vähentyivät. Mittauksissa häiriöitä aiheuttivat, nämä muuttuvat tekijät: Teräsnäytteen 316L pinnan hionta, epäpuhtaudet näytteessä tai elektrolyytissä, lämpötilan heilahdukset, ilmakuplat suolasillassa ja luggin kapillaarin etäisyys näytteestä.

13 YHTEENVETO

Yhteenvetona opinnäytetyö koostui aluksi autoklaavissa suoritettavien korroosiokokeiden olosuhteiden ja materiaalin vaatimusprofiilin määrittämisellä. Kun nämä asiat olivat selvillä, aloitettiin näihin olosuhteisiin sopivan materiaalin tiedonhankinta. Teoriassa sopivien materiaalien löytämisen jälkeen siirryttiin käytännön testeihin laboratoriossa. Materiaalitestauksessa oli kolme eri testivaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa testattiin materiaalien tiivistysominaisuuksia, jolloin saatiin epäsoveltuvat materiaalit selville ja poistettua ne lisätutkimuksista. Toisessa testaus vaiheessa tutkittiin materiaalin eristys- ja tiivistysominaisuuksia korroosiomittauksissa käyttäen potentiostaattilaitetta. Tämän testin pääsääntöinen tarkoitus oli selvittää, aiheuttavatko valitut materiaalit häiriöitä korroosiomittauksessa. Kolmanteen vaiheeseen kuului pidikkeen suunnittelu.

Työ eteni vaihe vaiheelta samalla lailla, eli kokeilemalla erilaisia ratkaisuja ja sulke-malla pois huonot ratkaisut ja jatkamalla eteenpäin mahdollisesti loppukäytössä toimivien ratkaisujen kanssa. Työ oli erittäin mielenkiintoinen, koska työn tarkoituksena oli kehittää aivan uusi osa, materiaalin valinnasta aina toimivan ratkaisun käyttöön, vaikkakin toimivaa pidike ratkaisua ei tässä vaiheessa vielä päästy autoklaavissa testaamaan.

Tutkimustyötä kuitenkin jatkettiin tästä eteenpäin näytepidike version 2 suunniteluun ja testaukseen, jonka rakenne ja toiminta olivat teoriassa selvillä.

LÄHTEET

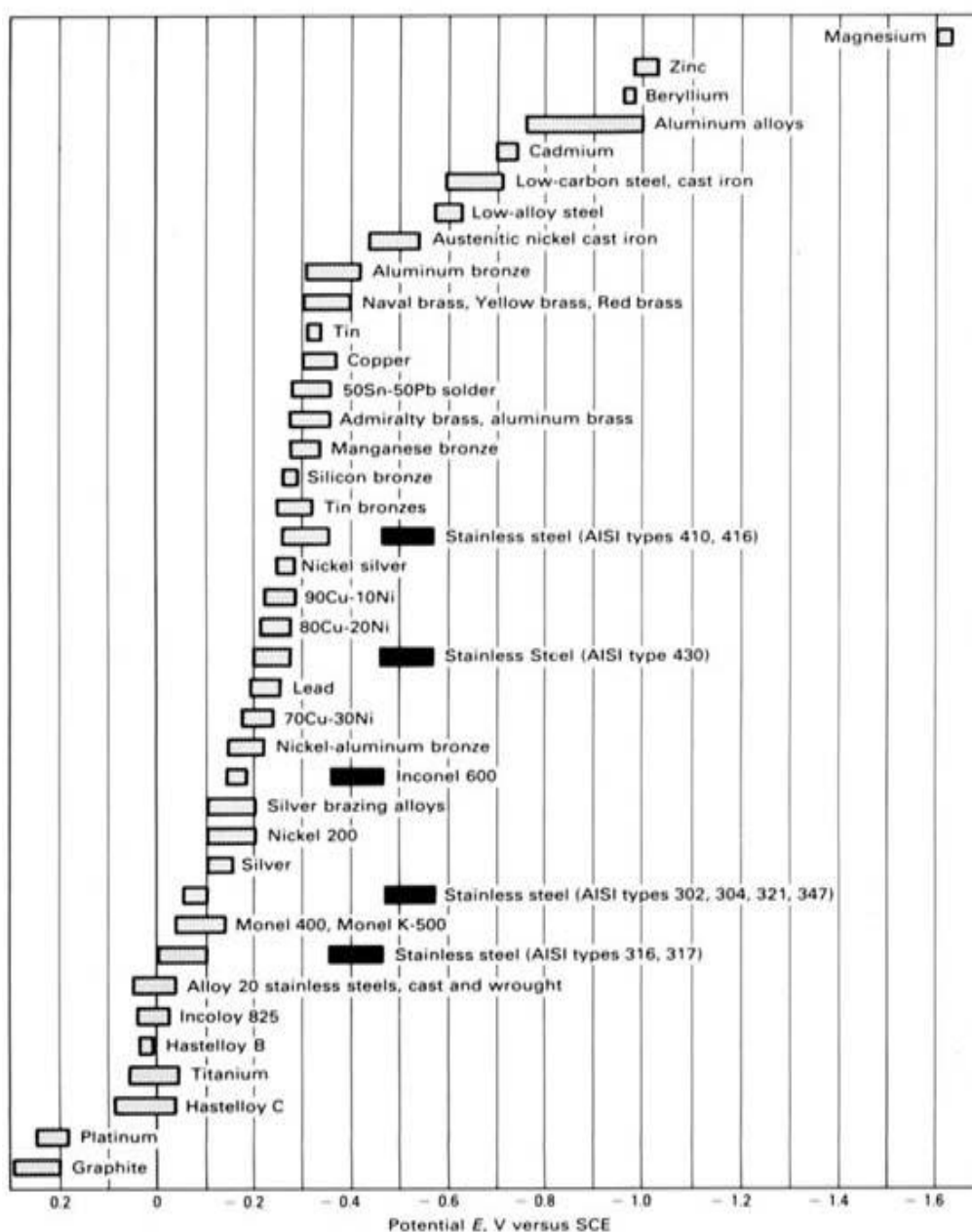
1. Suomen Korroosioyhdistys. 1988. Korroosiokäsikirja. Hanko: Hangon kirjapaino Oy.
2. Kuva 3. Materialsengineer www-sivut. viitattu 14.11.2013, saatavissa <http://www.materialsengineer.com/G-Pitting-Corrosion.htm>
3. Kuva 5. MCPS Limited www-sivut. viitattu 14.11.2013, saatavissa <http://www.mcpsltd.co.uk/corrosioncourse2.html>
4. Kuva 10. Vibanalysis www-sivut. viitattu 14.11.2013, saatavissa <http://www.vibanalysis.co.uk/technical/corrosion/corrosion.html>
5. Kuva 11. Met-tech www-sivut. viitattu 14.11.2013, saatavissa <http://met-tech.com/cracked-nozzle-analysis.html>
6. Turvallisuus- ja kemikaaliviraston www-sivut. viitattu 14.2.2014, saatavissa http://www.tukes.fi/tiedostot/painelaitteet/esitteet_ja_opaat/painelaite-kunnossapito-opas.pdf
7. Tampereen teknillisen yliopiston www-sivut. viitattu 29.4.2014, saatavissa http://www.ims.tut.fi/vmv/2005/vmv_2_1_6.php
8. Silicones www-sivut. viitattu 5.6.2014, saatavissa <http://www.silicones.eu/what-are-silicones>
9. Alspi www-sivut. viitattu 29.8.2014, saatavissa <http://www.alspi.com/lprintro.htm>
10. Soppelo, Johanna. 2009. Työturvallisuus autoklaavin käytössä. Promaint 3/2009, s. 58-59.
11. Liite 1. Assda www-sivut. viitattu 14.11.2013, saatavissa <http://www.assda.asn.au/technical-info/technical-faqs/galvanicdissimilar-metal-corrosion>
12. Liite 5. Corrosion doctors www-sivut. viitattu 2.9.2014, saatavissa <http://www.corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Reference-Half-Cells-Conversion.htm> 2.9.2014
13. Kuvat 2,6,7-9,12 ja 13. Dillon, C. 1982. Forms of corrosion. NACE Handbook 1. Houston Texas

Galvaaninen potentiaalisarja

Taulukossa on galvaaninen potentiaalisarja SCE-elektrodiin nähden eri metalleille ja metalliseoksille merivedessä. Ylempänä taulukossa ovat epäjalot metallit ja alempana jaloimmat metallit. Magnesium on epäjaloin ja grafiitti jaloin.

Galvaaninen potentiaalisarja /7/.

(<http://www.assda.asn.au/technical-info/technical-faqs/galvanicdissimilar-metal-corrosion>)



Massojen kestävyiden testaus rikkihappoliuoksessa

Työn tarkoitus:

Tarkoituksena on tutkia eristemassojen kestävyys 95 °C asteisessa rikkihappoliuoksessa. Kokeet on tarkoitettu myöhemmin suoritettaviin korroosiokokeisiin, jotka ajetaan autoklaavissa.

Materiaalit:

Eristemassat, 10 g/L rikkihappoliuos, hiiliteräs ja teflonletku.

Välineet:

2 L lasireaktori, pystyjäähdytin, sekoitin, lämmityslevy ja teline massanäytteille.

Työn kuvaus:

Massat muovataan sopivan kokoisiksi kappaleiksi. Punnitaan hiiliteräslevyt ja upotetaan jokaisen massan sisään yksi levy.. Massakappaleet merkitään hyvin tunnistamista varten. Tutkitaan massan muovautuvuutta ja tartuntaa hiiliteräkseen. Otetaan kuvia työvaiheista. Massa ja hiiliteräs punnitaan myös yhdessä.

Kiinnitetään kappaleet telineeseen ja teline laitetaan lasireaktoriin. Lisätään 1,5 L:a 10 g/L rikkihappoliuosta reaktoriin. Käynnistetään sekoitus 100 rpm ja lämmitys 95 °C. Koe alkaa, kun 95 °C on saavutettu. Seurataan reaktorin liuos pintaa kokeen aikana ja lisätään tarvittaessa ionivaihdettua vettä pinnankorkeuden säätämiseksi. Kokeen kesto 1 päivä - 1 viikko. Kirjataan tapahtumat/havainnot ylös kokeen aikana. Kokeen lopussa lämmitys lopetetaan. Kappaleet nostetaan pois reaktorista ja huuhdellaan vedellä. Tutkitaan onko kappaleissa tapahtunut ulkoisia muutoksia. Kappaleet kuvataan ja punnitaan. Punnituksen jälkeen kappaleet siirretään lämpökaappiin kuivumaan 60 °C vuorokaudeksi. Kuivauksen jälkeen kappaleet punnitaan uudestaan. Hiiliteräslevyt irrotetaan massoista, jos on mahdollista. Levyt kuvataan, punnitaan ja kirjoitetaan ulkoiset muutokset muistiin. Kokeen punnitustuloksista tehdään taulukko.

Näytteet:

Titrataan rikkihappoliuoksen pitoisuus ennen ja jälkeen kokeen.

Tulokset:

Kokeen tuloksista ja havainnoista selvitetään, mitkä massamateriaalit soveltuisivat tuleviin korroosiokokeisiin. Tuloksista myös selviää tarvitseeko kokeita suorittaa enemmän sopivan materiaalin löytämiseen.

Mittauspöytäkirja eristemassojen kestävyiden testauksesta rikkihappoliuoksessa.

Eriestemassojen kestävyiden testaus rikkihappoliuoksessa

Eriestemassa nimi / tunnus + Hiiliteräs	Ennen koetta		Kokeen jälkeen				Hiiliteräksen kuivamassa erotus ennen koetta ja jälkeen (g)	
	Hiiliteräslevy (g)	Eriestemassa + Hiiliteräs (g)	Eriestemassa + Hiiliteräs (g) märkä	Eriestemassa + Hiiliteräs (g) kuiva	Hiiliteräs (g) kuiva			
Loctite 5926 väri: sininen								
Hiiliteräs nro: 1	2,12	3,12	3,14	3,11	2,12	0,00		Ei havaittavaa ruostetta
Loctite 5699 väri: harmaa								
Hiiliteräs nro: 2	2,30	3,21	3,22	2,95	2,30	0,00		Ei havaittavaa ruostetta
Bostik palokitti väri: musta								
Hiiliteräs nro: 3	2,32	4,40	4,16	3,71	2,30	0,02		Ruostetta
Sika Firestop väri: musta								
Hiiliteräs nro: 4	2,48	3,51			2,45	0,03		Ei kestänyt koetta
Sikasil-Gasket väri: punainen								
Hiiliteräs nro: 5	2,30	3,02	3,06	3,03	2,30	0,00		Ei havaittavaa ruostetta
Teflonteiippi väri: valkoinen								
Hiiliteräs nro: 6	2,36	2,45	2,49	2,48	2,32	0,04		Ruostetta

Kokeen aloitus

pvm: 3.12.2013

Kokeen lopetus

pvm: 9.12.2013

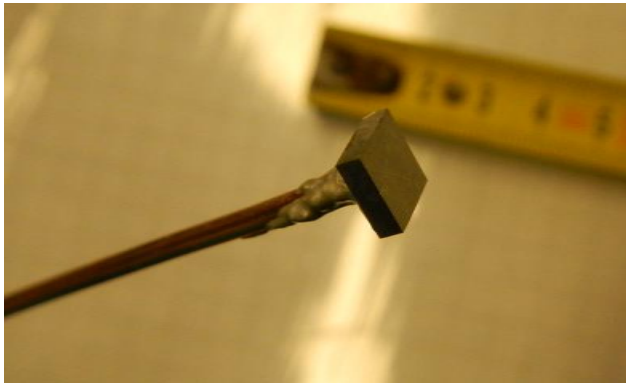
Massojen irroitus hiiliteräslevystä

pvm: 30.12.2013

Näytteenpitimen versio 1. valmistusohje

Vaihe 1

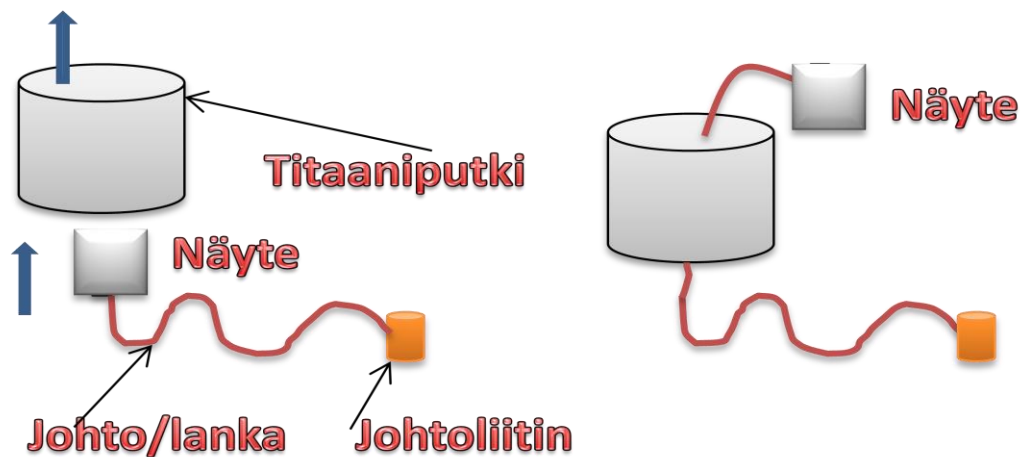
kuparilanka/johto kiinnitetään näytteeseen esimerkiksi juottamalla katso kuva 1.



Kuva 1. Kuparilangan kiinnitys näytekappaleeseen.

Vaihe 2

Kuparijohto johon on kiinnitetty näytekappale, pujotetaan näytekapselin läpi kuten kuvassa 2.

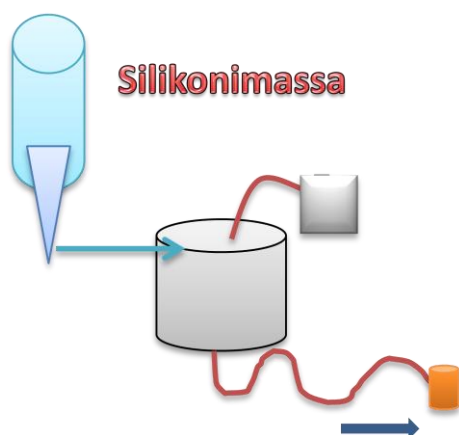


Kuva 2. Kapseli ja kuparijohto

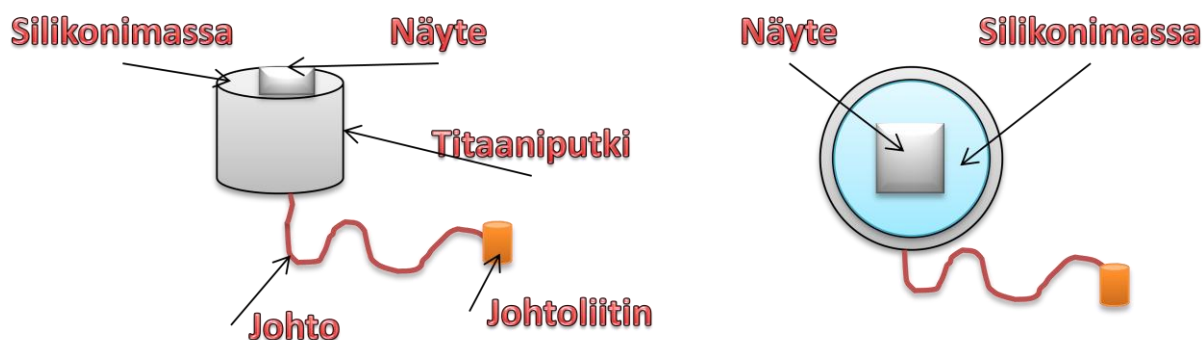
Vaihe 3

Aseta näytekapseli tasaiselle pinnalle esimerkiksi pöydälle näytepuoli ylöspäin. Suojaa pinta, jossa näytekapseli on esimerkiksi muovinpalasella. Aloita kapselin täyttäminen tähän käyttöön valitulla silikonimassalla. Yritä täyttää kapseli mahdollisimman tiiviisti ja tasaisesti. Täytä kapseli aivan täyteen ja vedä samalla kuparijohtoa

varovasti, jotta näyte olisi kapselin yläosan kanssa samassa linjassa (mieluummin näytteen pinta vähän yli kapselin pinnasta kuin sen alle). Huomaa että näytteestä tarvitsee jäädä yksi pinta näkyviin. Suorituksen näet kuvassa 3. Kun näyte on tasaisesti ja tiivistä silikonimassan annetaan kuivua. Näytepidikkeeseen asennusvalmiin näytekapselin näet kuvassa 4.



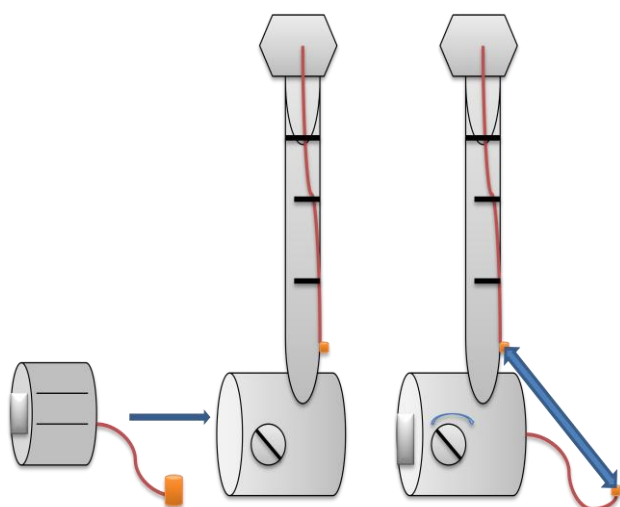
Kuva 3. Näytekapselin täyttäminen/tiivistäminen silikonimassalla



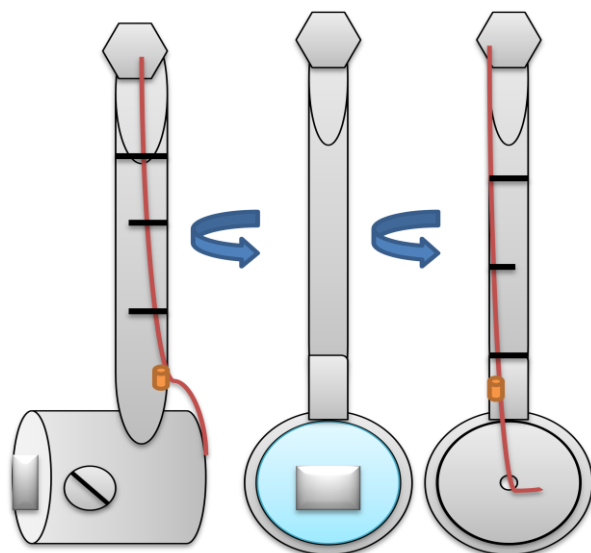
Kuva 4. Asennusvalmis näytekapseli

Vaihe 4

Näytekapseli asennetaan näytteenpidikkeeseen pujottamalla kapselinjohto näytepidikkeen takaosasta läpi ja siirtämällä kapseli pidikkeeseen. Kiristä näytepidikkeessä oleva pultti, jolloin kapseli pysyy kiinni pidikkeessä. Kapselin pinta täytyy olla hie-
man yli pidikkeen pinnasta. Liitä kapselistä tuleva johto näytepidikkeen johtoon. Asennusvaiheet näet kuvasta 5. Käyttövalmiin näytepidikkeen korroosiokokeita varten näet kuvassa 6.



Kuva 5. Näytekapselin asennus näytepidikkeeseen

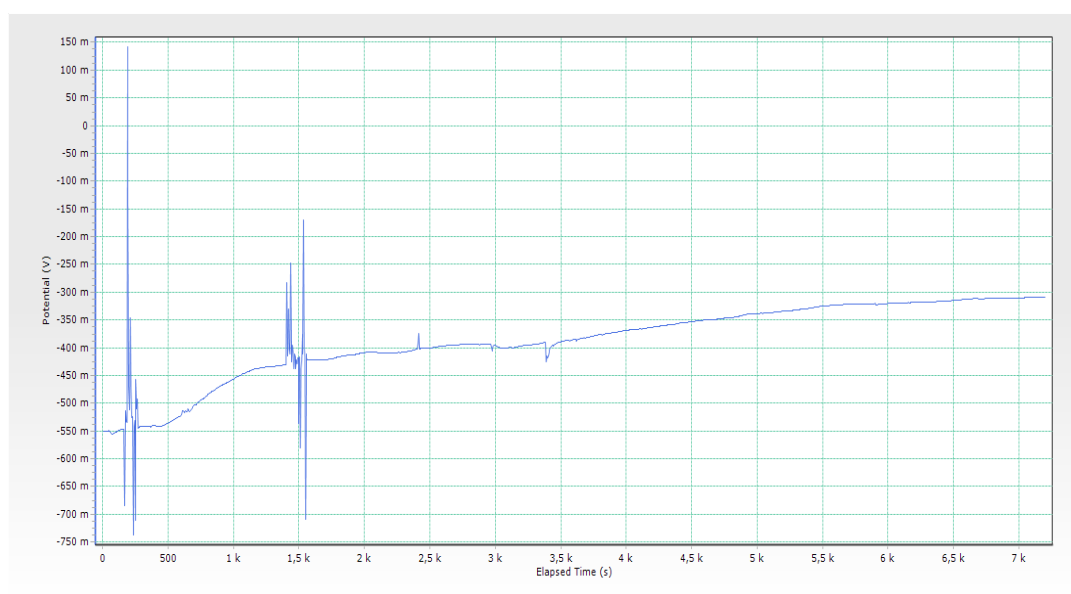


Kuva 6. Käyttövalmis näytteenpidike

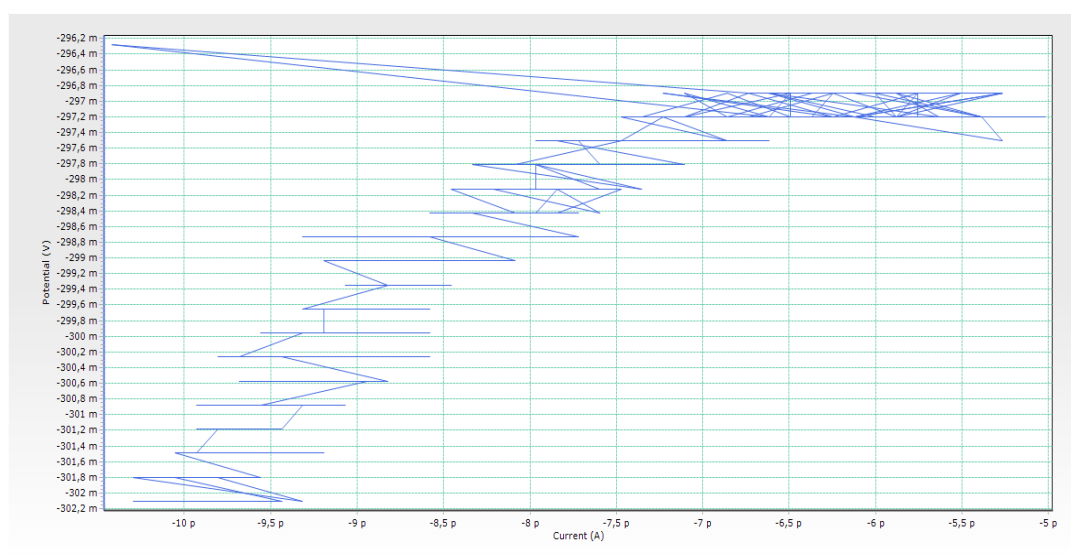
Vertailumittaukset potentiostaattilaitteistolla teräslaadulle 316L käyttäen eriste/tiiviste materiaalina silikonimassaa Loctite 5699

- Koe 1 (epäonnistunut, syy tiivistys)
- Koe 2 (epäonnistunut, syy tiivistys)
- Koe 3 (epäonnistunut, syy tiivistys)
- Koe 4 (onnistunut)
- Koe 5 (onnistunut)

Vertailukoe 1

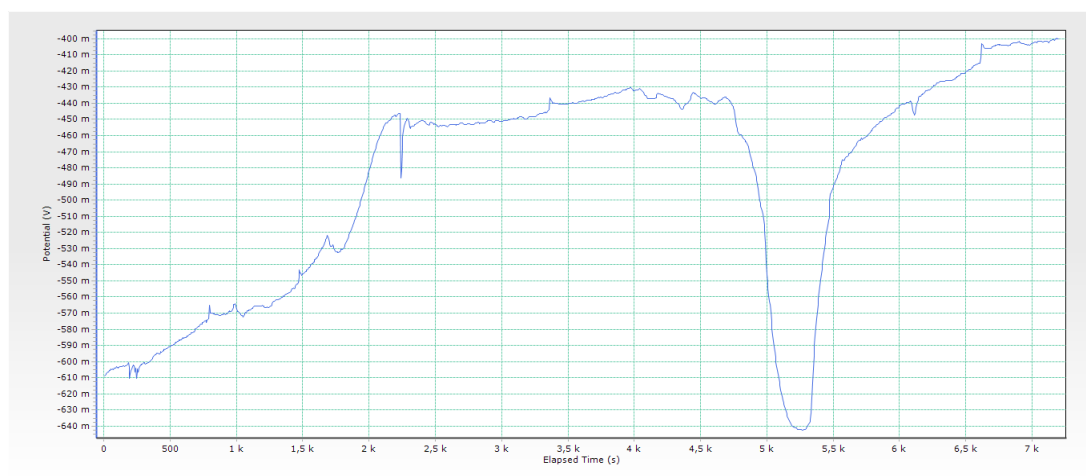


Loctite 5699 vertailukoe 1 OCP 4 h (316L, 11,7 g/l H₂SO₄, 95 °C) 19.8.2014

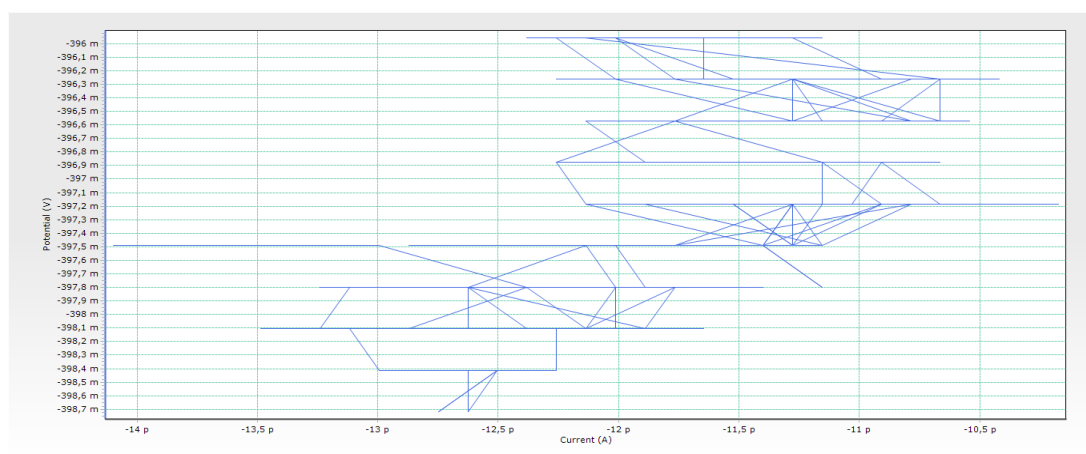


Loctite 5699 vertailukoe 1 LPR (316L, 11,7 g/l H₂SO₄, 95 °C) 19.8.2014

Vertailukoe 2

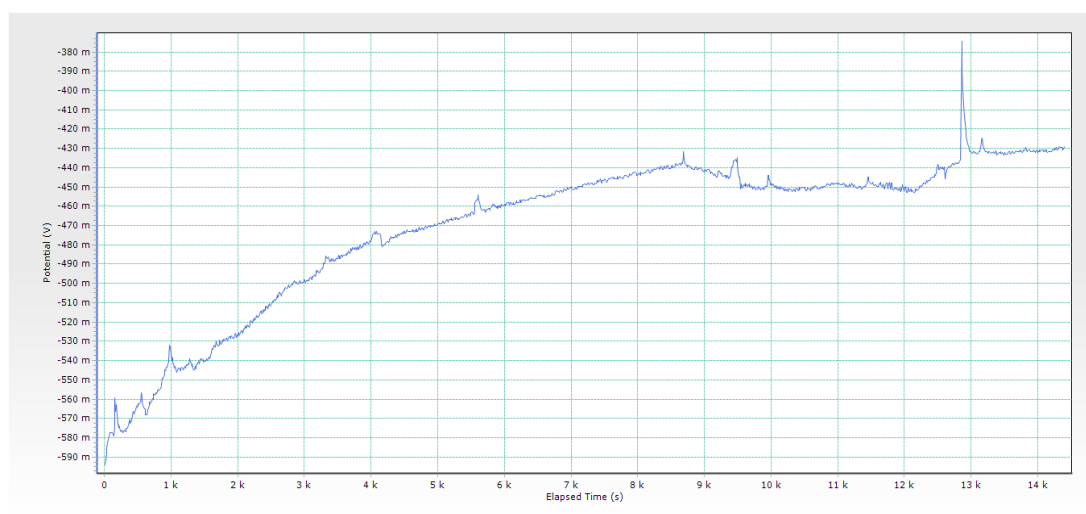


Loctite 5699 vertailukoe 2 OCP 2 h (316L, 11,7 g/l H₂SO₄, 95 °C) 20.8.2014

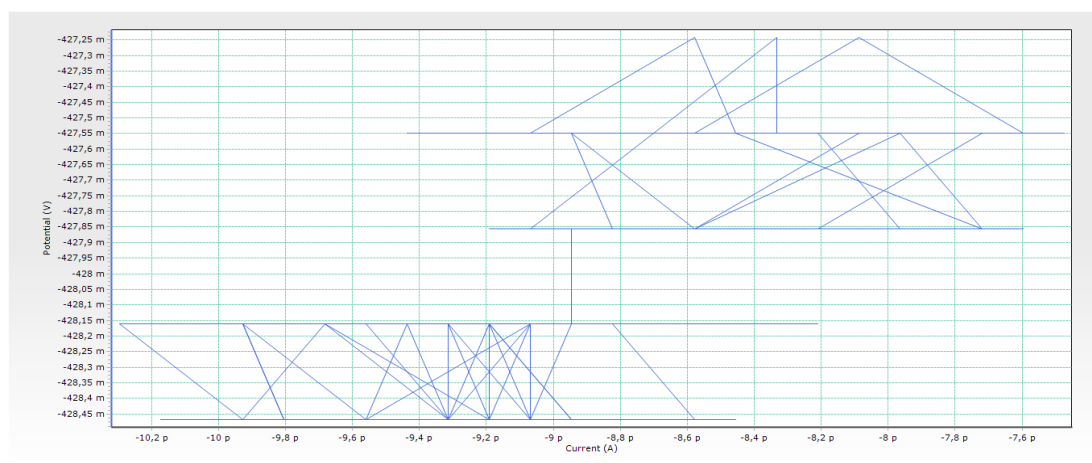


Loctite 5699 vertailukoe 2 LPR (316L, 11,7 g/l H₂SO₄, 95 °C) 20.8.2014

Vertailukoe 3

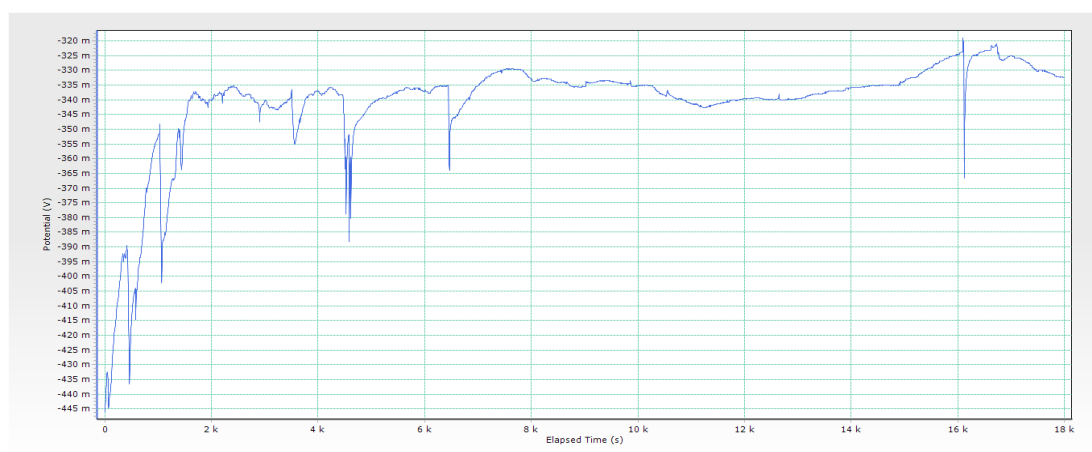


Loctite 5699 vertailukoe 3 OCP 4 h (316L, 11,7 g/l H₂SO₄, 95 °C) 21.8.2014

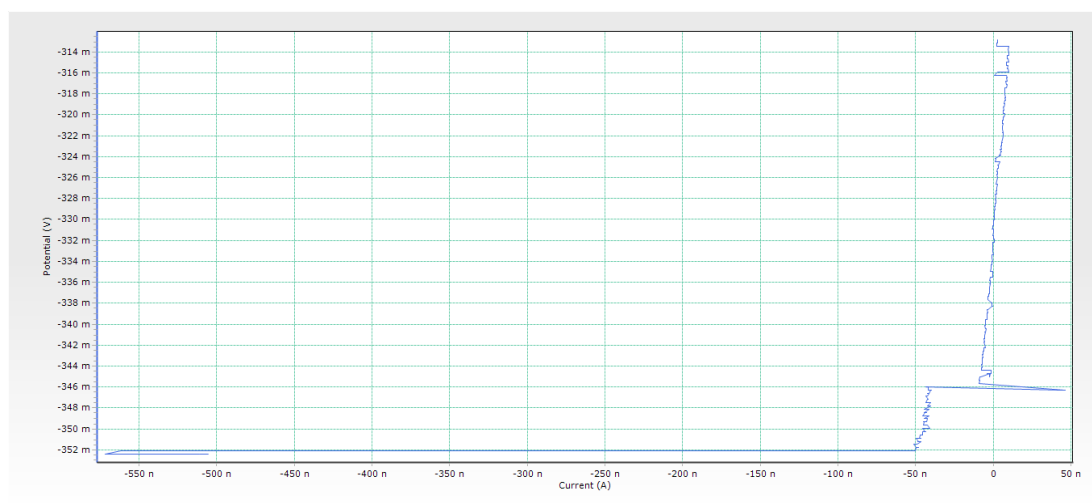


Loctite 5699 vertailukoe 3 LPR (316L, 11,7 g/l H₂SO₄, 95 °C) 21.8.2014

Vertailukoe 4

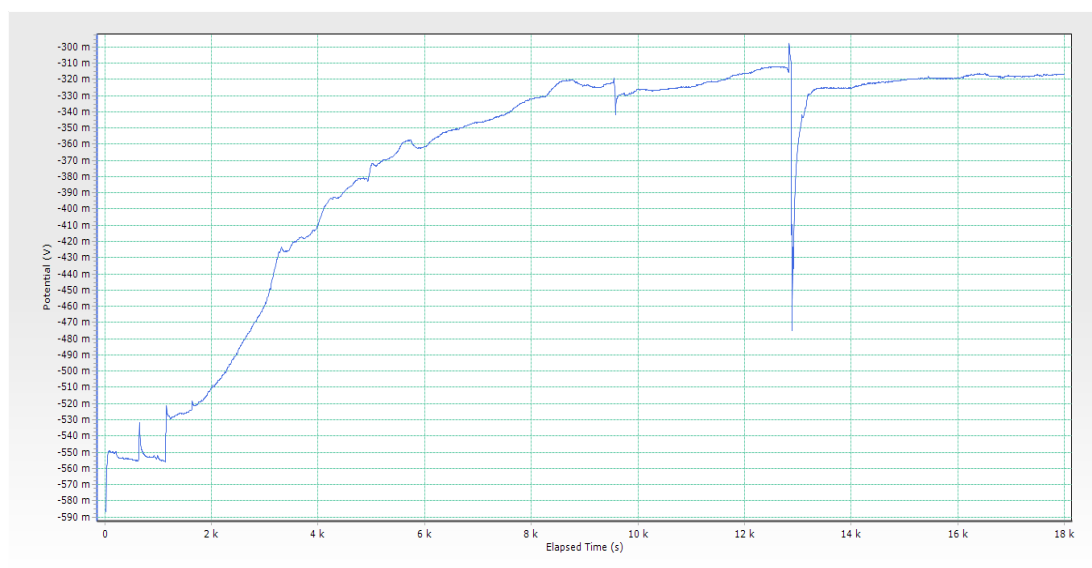


Loctite 5699 vertailukoe 4 OCP 5 h (316L, 11,7 g/l H₂SO₄, 95 °C) 27.8.2014

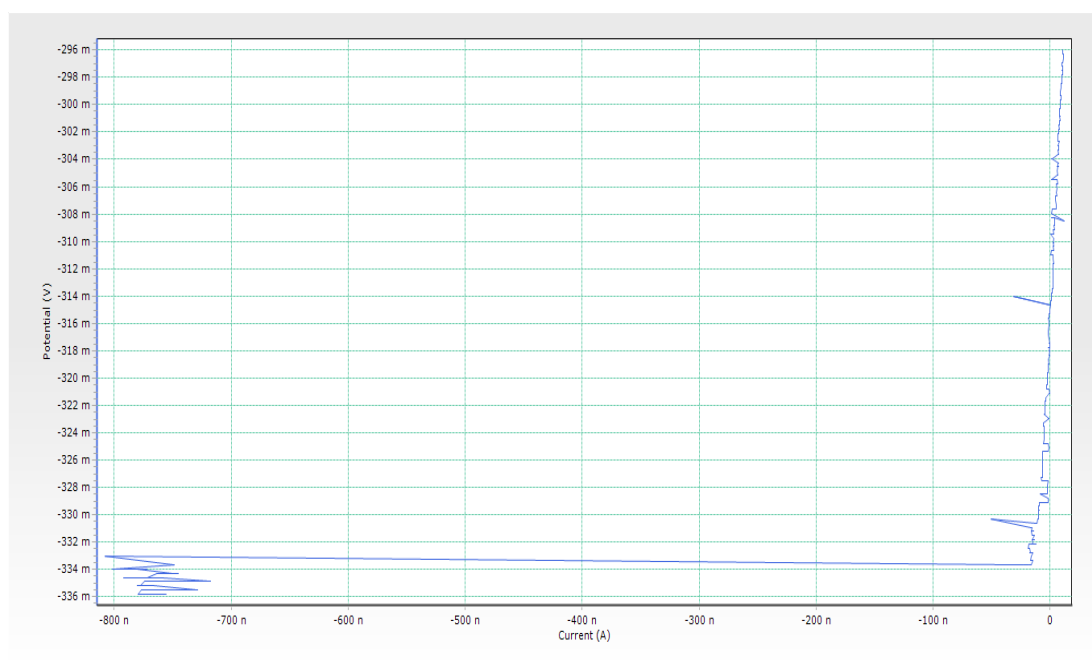


Loctite 5699 vertailukoe 4 LPR (316L, 11,7 g/l H₂SO₄, 95 °C) 27.8.2014

Vertailukoe 5



Loctite 5699 vertailukoe 5 OCP 5 h (316L, 11,7 g/l H_2SO_4 , 95 °C) 28.8.2014



Loctite 5699 vertailukoe 5 LPR (316L, 11,7 g/l H_2SO_4 , 95 °C) 28.8.2014

LIITE 6

Taulukossa on Hg_2SO_4 -elektroodin potentiaali arvojen vertailu yleisesti käytettäviin referenssi elektrodeihin.

Referenssielektroodin potentiaalien muutos taulukko./12/

<http://www.corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Reference-Half-Cells-Conversion.htm>

